Ausgegeben am 17. Oktober 1950

BAND 118 SEPTEMBER 1950 HEFT 3

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ der Kolloid-Gesellschaft für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik

zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY DEC 5 '50

Herausgegeben von

LOTHAR HOCK
MARBURG/LAHN

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

Patentteil: J. REITSTÖTTER, Berlin

INHALT

Aus dem Laboratorium für Kunststoffe des Techn.-Chem. Inst. der Techn. Universität Berlin-Charlottenburg

Ehlers, Johann F. u. Klaus R. Goldstein, Quellung und Auflösung der Polyvinylchloride (mit 12 Abb.) 137

Aus dem Laboratorium für Kunststoffe des Techn.-Chem. Inst. der Techn. Universität Berlin-Charlottenburg

Ehlers, Johann F. u. Klaus R. Goldstein, Gelbildung der Polyvinylchloride (mit 3 Abb.) 151

Altenburg, K. (Leipzig), Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülbau. Zur molekularkinetischen Auffassung der Flüssigkeiten, Teil II 156

Elsaesser, V. (Wuppertal-Barmen), Die mechanischen Vorgänge beim Streckspinnverfahren (Erwiderung auf die Arbeit von H. Pupke-Greifswald in Kolloid-Z. 118, H. 1, 33, 1950) 160

Aus dem Technisch-Physikalischen Inst. d. T. H. Mailand

Bozza, G., Die mechanischen Vorgänge beim Streckspinnverfahren. Ergänzung zu der vorstehenden Bemerkung von V. Elsaesser 162

Aus der Abteilung für Kolloidchemie, Industriestaube und Abgase an der Eidgen. Materialprüfungsanstalt Zürich

Gessner, H., Die Schlämmanalyse von Diamantenpulvern (mit 8 Abb.) 165

Aus der Chemischen Abteilung am Hygien. Inst. der Univ. Kiel

Thiele, H., Zwei Versuche zur Zerschäumung 172

Aus dem Privatlaboratorium Dr. R. Köppen, Norden in Ostfriesl.

Köppen, R., Zur Schlickbildung in Küstengewässern 173

Wissenschaftliche Kurzberichte

Auerbach, R. (Neumünster/Holst.), Zur Charakteristik der Gallerten 175

Bücherbesprechungen 176

Referate

I. Grenzschichtforschung 178
II. Film- und Fadenforschung 182
III. Kolloidforschung 182
IV. Methoden, Apparate, Analyse 184
VI. Biochemie und Medizin 185
VII. Technische Kolloidforschung 189

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Zeitschrift"** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Altenburg, K. (Leipzig), Die Möglichkeiten der Konstitutionsbestimmung organischer Flüssigkeiten aus physikalischen Eigenschaften, insbesondere den Kohäsionskräften (Zur molekular-kinetischen Auffassung der Flüssigkeiten, 3. Mitlg.).

Broens, O. und F. H. Müller (Marburg/Lahn), Zum Zusammenhang von dielektrischer und mechanischer Dispersion.

Engel, W. und L. Holzapfel (Berlin-Dahlem), Modellversuch zum Silikoseproblem (Organische Kieselsäureverbindungen, XVIII. Mitteilung).

Fischer, M. H. und W. Suer (Cincinnati, USA.), Der kolloide Aufbau der lebenden Substanz.

Glemser, O. und G. Lutz (Aachen), Über die Veränderung von Molybdäntrioxyd im Elektronenmikroskop und das Auftreten niederer Molybdänoxyde.

Hauser, E. A. (Cambridge, USA), 24. Nationales Symposium der Amerikanischen Chemischen Gesellschaft, St. Louis 15. – 17. Juni 1950.

Hosemann, R. (Treysa), Größenstatistik der parakristallinen Bereiche in festen hochmolekularen Stoffen bei kontinuierlicher Kleinwinkelstreuung.

Hüttig, G. F. und O. Theimer (Graz), Zur Theorie der Adsorption I. Ein Vermittlungsvorschlag zwischen der Adsorptions-Isotherme von Brunauer, Emmett und Teller und derjenigen von Hüttig.

–, H. Schreiner und R. Klein (Graz), Zur Theorie der Adsorption II. Die Erscheinungen der realen Adsorption.

Hüttig, G. F., O. Theimer und W. Mehlo (Graz), Zur Theorie der Adsorption III. Die Isothermen des Systems $BaSO_4/H_2O$ und deren Auswertung.

Kordes, E., F. Günther, L. Büchs und W. Göltner (Jena und Freiberg/Sa.), Optische und röntgenographische Untersuchungen an der vollsynthetischen Perlon-Faser. 1. und 2. Teil.

Lauer, K. und O. Pauer (Alexandria), Zur Kenntnis der Zellulosefasern, 12. Mitteilung: Zur Kenntnis der Xanthogenierung.

Sippel, A. (Freiburg/Br.), Zur Frage der Zellulosemodifikationen.

Srivastava, A. M. (Allahabad), Schallfortpflanzung in gelatinösen Substanzen.

–, Ultraschall-Untersuchung der Elastischen Konstanten von Eisensilikat-Gelen.

Theimer, O. (Graz), Zur Theorie der Adsorption IV. Kritische Darstellung der neueren Adsorptionstheorien.

Tschapek, M. und R. E. Ruhstaller (Buenos Aires), Eine Mikroküvette zur Messung der kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeit des Sols.

Wicke, G. (Marburg/Lahn), Die elektronenoptische Darstellung von Zellmembranen der Sojabohne.

Zahn, H. (Heidelberg), Über die Reaktion von 1,3-Difluor-4,6-dinitrobenzol mit Faserproteinen und Aminosäuren. 1. Mittlg.

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte werden von den Herausgebern sowie vom Verlag entgegengenommen. Sie müssen leicht leserlich, einseitig und mit Schreibmaschine geschrieben sein.
Die Schriftleitung bittet um Verständnis dafür, daß bei allen für die Kolloid-Zeitschrift eingehenden Beiträgen besonders strenge Auswahl getroffen und besonderer Nachdruck auf größtmögliche Kürze gelegt werden muß. **Abbildungen** können nur Aufnahme finden, wenn gute reproduktionsfähige Vorlagen beigegeben werden. Ihre Zahl soll auf das unbedingt notwendige Maß beschränkt sein. Tabellen usw. können nur gebracht werden, wenn sie klar und übersichtlich gegliedert und geschrieben sind und wenn sie sich innerhalb des Satzspiegels unterbringen lassen. Werden Arbeitsergebnisse usw. durch Tabellen oder Abbildungen erläutert, so ist nach Tunlichkeit nur eine dieser Möglichkeiten anzuwenden. Knappe Zusammenfassung am Schlusse der Arbeiten ist nach wie vor notwendig. Die Verwendung von Kleindruck erhöht die Übersichtlichkeit und Lesbarkeit einer Arbeit. Das Wesentliche wird dabei durch die normale Textschrift hervorgehoben. In den Manuskripten sind deshalb die Teile, die mit Kleindruck gebracht werden sollen, zu kennzeichnen. **Wissenschaftliche Kurzberichte,** die eine rasche Sicherung der Priorität in den einschlägigen Gebieten ermöglichen, sollen möglichst einen Umfang von 1 höchstens 2 Schreibmaschinenseiten besitzen und keine oder nur ganz wenige Abbildungen enthalten.
Literaturangaben sollen bei Zeitschriften nur Autorennamen, Bezeichnung der Zeitschrift, Bandzahl, Seite und Erscheinungsjahr, bei Büchern den Titel, Erscheinungsort und Jahreszahl enthalten. In jedem Falle wird der Eingang einer Arbeit sogleich bestätigt. Über die Annahme eines Manuskriptes zur Veröffentlichung wird dem Autor weiterhin Mitteilung gemacht. Die Arbeiten gelangen im allgemeinen in der Reihenfolge des Eingangs zum Abdruck. — Autoren von Originalarbeiten erhalten bis zu 75 Sonderdrucke kostenlos, weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert. — Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. — Originalbeiträge, Wissenschaftliche Kurzberichte und Tagungsberichte sind an Herrn **Prof. Dr. F. Horst Müller, (16) Weilburg/Lahn, Limburgerstr. 12,** Bücherbesprechungen, Referate, Sammelreferate und sonstige redaktionelle Mitteilungen, sind an Herrn **Prof. Dr. Lothar Hock, (16) Krofdorf bei Gießen** einzusenden. Patentberichte sind zu senden an Herrn **Prof. Dr. Jos. Reitstötter, (1) Berlin-Nikolassee, Krottnauerstraße 82.**

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich mit einem Heft im Umfang von durchschnittlich 4 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Im Jahr erscheinen möglichst 4 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 Prozent Ermäßigung. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie direkt durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen wegen Abonnement usw. werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Ebenso wird gebeten, Bücher zur Besprechung an den Verlag einzusenden. Schriftverkehr betreffend Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a.M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 75036 (Postscheck Frankfurt a.M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden: Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Hessische Bank Darmstadt 46626 oder Städt. Kreissparkasse Darmstadt 3169

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt — Lizenz Nr. US-W-2040
Herausgeber: Professor Dr. Lothar Hock, Marburg/Lahn und Professor Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn
Erscheinungsweise: monatlich einmal — Preis pro Band DM 24,—. Printed in Germany

KOLLOID-ZEITSCHRIFT
zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften
Band 118 September 1950 Heft 3

Aus dem Laboratorium für Kunststoffe des Techn.-Chem. Instituts der Techn. Universität Berlin-Charlottenburg

Quellung und Auflösung der Polyvinylchloride[1])

Von Johann F. Ehlers und Klaus R. Goldstein

Mit 12 Abbildungen

(Eingegangen am 8. April 1950)

A. Einleitung

1. Die Kolloidteilchen in den Lösungen der makromolekularen Stoffe sind je nach Lösungsmittel, Konzentration und Temperatur entweder einzelne Makromoleküle oder Mizellen. Diese Mizellen sind nach der neueren Auffassung ihrerseits wiederum aus Makromolekülen aufgebaut. [Lieser (19), Staudinger (35, S. 11 u. 12), Doty (6)].[2]) Die Ursache für die große Veränderlichkeit der Eigenschaften der kolloiden Lösungen makromolekularer Stoffe —wofür die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit ein Beispiel darstellen — müssen wir also entsprechend diesen Anschauungen sowohl in den chemischen Veränderungen der Makromoleküle (Abbau, Vernetzung), als auch in den physikalisch-chemischen Veränderungen der Mizellen suchen.

2. Veranlassung, die Veränderlichkeit von Lösungen gerade am Polyvinylchlorid zu untersuchen, gab ein Spezialverfahren aus der Anwendungstechnik. Die besondere Schwerlöslichkeit der Polyvinylchloride legte es für die Technik nahe, nach Verfahren zu suchen, die überhaupt ohne flüchtige Lösungsmittel auskommen. Man kam zur Verarbeitung von Pasten, die aus einer Verreibung von Polyvinylchlorid-Pulver in Weichmacher bestehen [Wick und Grassel (38), Escales (8); (37, 39)].

Aus der bei der Emulsionspolymerisation entstehenden wäßrigen Suspension wird das feste Polyvinylchlorid durch Verdüsungstrocknung erhalten (1). Dieses sehr feine Pulver wird mit Weichmacher auf Walzenstühlen egalisiert, wobei die Temperatur nicht über 30° C steigen darf. Während der Lagerung bei Raumtemperatur ändert sich die Viskosität dieser Pasten nicht (32).

Durch Erwärmen auf 160 bis 180° C geht die trübe Paste in eine durchscheinend klare, äußerst zähe Masse über, die beim Abkühlen einen elastischen Formkörper bildet. Die mechanischen Eigenschaften der Formkörper hängen von der Erwärmungsdauer, der Erwärmungstemperatur und auch von der Art des Polyvinylchlorid-Pulvers ab. Die Eignung der Pulver und Weichmacher für die Pastenherstellung wird empirisch ermittelt (2, 23, 9). Es besteht daher erhebliches Interesse, die Vorgänge beim Erwärmen und Abkühlen derartiger Mischungen zu untersuchen, um die Technik der Pastenverarbeitung auf eine sichere Grundlage zu stellen.

B. Aufgabenstellung

3. Die Pastenverarbeitung des Polyvinylchlorids (als Igelit PCU im Handel) stellt einen Sonderfall der Verarbeitungstechnik dar. Wir kennen keine Polystyrol-Pasten, und auch das nachchlorierte Polyvinylchlorid und Mischpolymerisate lassen sich nicht zu Pasten verarbeiten. Welches sind nun die Ursachen dieses ausgezeichneten Verhaltens?

Um diese Frage zu beantworten, ist es erforderlich, die Vorgänge beim Erwärmen und Abkühlen der Pasten zu betrachten: Ein hochpolymerer Kunststoff (Polyvinylchlorid) ist in Pulverform in einem Lösungsmittel (Weichmacher) suspendiert. Diese Suspension verändert sich bei längerem Stehen bei Raumtemperatur nicht. Jedoch beim Erwärmen entsteht eine homogene Dispersion. Die so erhaltene äußerst zähe Masse geht beim Abkühlen in ein Gel über.

Wir suchten nun in der kolloidchemischen Erscheinungswelt nach einer vergleichbaren Zustandsänderung und fanden, daß analoge Vorgänge sich nur in sehr wenigen bisher bekannten kolloiden Systemen abspielen. Rein anschaulich drängte sich die Verkleisterung und Gelbildung der Stärke auf. Auch Stärketeige verändern sich bei Raumtemperatur nicht und gehen beim Erwärmen in einen viskosen Kleister über, der beim

[1]) Dr.-Ing.-Dissertation Klaus R. Goldstein, Techn. Univ. (Berlin-Charlottenburg 1950).

[2]) Der Ausdruck Mizell wird hier im Sinne von H. Staudinger für kolloide Teilchen gebraucht, die nicht nur durch Hauptvalenzen, sondern auch durch zwischenmolekulare Kräfte zusammengehalten werden. Synonym sind die Ausdrücke Übermolekül (K. L. Wolf) und molecular cluster (Doty). In dieser Definition sind keine Angaben über den Ordnungsgrad des Teilchens enthalten. [Vgl. hierzu F. H. Müller, Kolloid-Z. **108**, 66 (1944).]

Abkühlen zu einem Gel erstarrt (14, 17, 21, 27, 33).

Die Zustandsänderung beim Erwärmen — die Quellung — ist schon vor 25 Jahren an verdünnten Stärke-Wasser-Systemen mit einer viskosimetrischen Methode untersucht worden [Wo. Ostwald (25, S. 41)]. Die Zustandsänderung beim Abkühlen — die Gelatinierung — ist an einer Vielzahl von kolloiden Lösungen makromolekularer Naturstoffe und ihrer Derivate besonders eingehend studiert worden (29, S. 256).

Wir stellten uns daher in der vorliegenden Arbeit die Aufgabe, diese in der klassischen Kolloidwissenschaft bewährten Methoden auf unser System Polyvinylchlorid-Lösungsmittel zu übertragen.

Die Messung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität von kolloiden Lösungen ermöglicht weiterhin Aussagen über die Wechselwirkung zwischen den kolloiden Teilchen und den verschiedenen Lösungsmitteln. „Leider existieren bis auf wenige Ausnahmen solche Messungen zur Zeit nicht. Ihre Vervollständigung ist trotz der nicht unerheblichen experimentellen Schwierigkeiten eine der wichtigsten Aufgaben der Viskositätsforschung" [Philippoff (29, S. 217)].

C. Bisherige Arbeiten über die Quellung und Auflösung der Polyvinylchloride

4. Moll (22) untersuchte qualitativ und orientierend die Abhängigkeit der Löslichkeit makromolekularer Stoffe von den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Lösungsmittel. Rogowin und Zaplina (13) stellten gerade bei den Polyvinylchloriden eine ausgeprägte Abhängigkeit der Auflösungsfähigkeit von der Temperatur und vom Polymerisationsgrad fest. Den Zusammenhang zwischen dem osmotisch bestimmten Molekulargewicht und der Viskosität von Polyvinylchlorid-Lösungen ermittelten Staudinger und Schneiders (34). Doty, Wagner u. Singer (6) zeigten mit Hilfe des osmotischen Druckes, der Lichtstreuung und der Sedimentation, daß auch in verdünnten Lösungen Molekülhaufen (molecular clusters) bestehen, die beim Erwärmen schnell dissoziieren und beim Abkühlen sich langsam wieder bilden. Die Viskosität von verdünnten Lösungen von Polyvinylchlorid in Lösungs- und Weichmachungsmitteln haben Delorme und Bluma (5) beim Erwärmen bis auf 120° C und anschließend beim Abkühlen je bei 33, 55, 78 und 100° C bestimmt. Sie diskutierten ihre umfangreichen Versuchsergebnisse im Hinblick auf die Beständigkeit von Polyvinylchlorid-Lösungen und die Auswahl von Weichmachungsmitteln bei der technischen Verarbeitung.

D. Viskosimetrie der Quellung und Auflösung

5. Wird ein Pulver (Stärkemehl, Polyvinylchlorid-Pulver) in einer Flüssigkeit mechanisch verteilt, so entsteht eine grobdisperse Suspension. Unterhalb einer bestimmten Temperatur nehmen die suspendierten Teilchen kein Lösungsmittel auf. Überschreitet man aber diese Temperatur, so tritt der Festkörper mit dem Lösungsmittel in Wechselwirkung: er quillt zunächst auf, und die Quellung geht in Abhängigkeit von der Temperatur und von der Zeit in Auflösung über.

Zur Untersuchung solcher Quellungs- und Auflösungsvorgänge in Suspensionen ist die Viskosimetrie schon häufig angewandt worden (29, S. 260; 12, S. 949).

I. Begründung der Methodik an Stärkesuspensionen

a) Viskosimetrie von Stärke in Wasser bei gleichmäßiger Temperatursteigerung und beim anschließenden Abkühlen.

6. Die Verkleisterung von verdünnten Stärkesuspensionen verfolgte Wo. Ostwald viskosimetrisch (26; 25, S. 41). Darum genügt hier die kurze Beschreibung eigener Versuche, wobei wir auf Verbesserungen durch uns besonders hinweisen werden.

Versuch 1. Es wurde die Viskosität von zwei Suspensionen von Stärke in Wasser während der Erwärmung bis auf 95° C und anschließend während der Abkühlung gemessen. Die Geschwindigkeit der Temperatursteigerung betrug für die 1,5 proz. Suspension 1° pro 2 min, für die 2 proz. 1° pro 1 min.

Die erhaltenen Ergebnisse wurden graphisch in Abb. 1 dargestellt.

Trägt man neben der Viskosität der Mischung auch die Viskosität des reinen Lösungsmittels („Wasser") ein, so ergibt der Ordinatenabstand der beiden Kurven die relative Viskosität in logarithmischem Maßstab.

Aus Abb. 1 ersehen wir, daß die Meßpunkte, welche die Viskosität der Stärkesuspension wiedergeben, bis kurz vor 60° C praktisch mit der Viskosität des Wassers zusammenfallen. Zwischen 55 und 65° C beginnt dagegen die Viskosität der Mischung anzusteigen. Wir erhalten also zwei Kur-

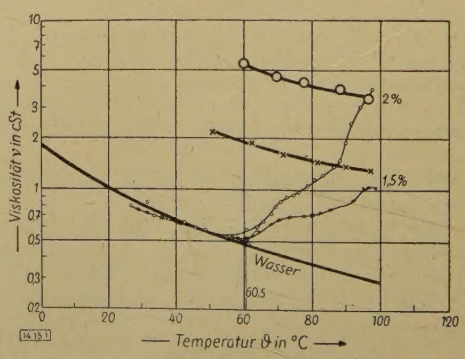

Abb. 1 Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Stärke in Wasser beim Erwärmen (dünn ausgezogene Kurve) und beim anschließenden Abkühlen (dick ausgezogene Kurve). Versuch 1

venäste: einen abfallenden und einen ansteigenden. Verlängern wir nun die beiden Äste durch gerade Linien, so können wir die zum Schnittpunkt dieser beiden Geraden gehörige Temperatur ablesen. Wir bezeichnen den Schnittpunkt als Quellungspunkt (QP).

Die Betrachtung der dick ausgezogenen Abkühlungskurve ergibt, daß sich die relative Viskosität der untersuchten Stärkekleister innerhalb des angegebenen Temperaturbereichs und innerhalb kurzer Abkühlungszeiten nicht wesentlich ändert. Diese Abkühlungskurven sind von anderer Seite noch nicht aufgenommen worden, sie erwiesen sich aber gerade für das Studium der Polyvinylchlorid-Systeme als besonders wertvoll.

b) Viskosimetrie von Stärke in Wasser bei verschiedenen konstanten Temperaturen.

7. Wo. Ostwald hat verschiedentlich darauf hingewiesen (24, S. 78; 27), daß Quellungen nur für praktische Zwecke durch einen „Punkt" charakterisiert werden können, daß aber eine kinetische Methode, bei der die Abhängigkeit der Viskosität von der Zeit untersucht wird, ein genaueres Verfahren darstellt. Wiegel (41) hat unter isothermen Bedingungen die Kinetik der Warmverkleisterung der Stärke studiert. Abb. 2 stellt die von Wiegel erhaltenen Ergebnisse dar.

Es ergibt sich, daß erst oberhalb einer bestimmten Temperatur (60°C) die Viskosität mit der Zeit anzusteigen beginnt. Oberhalb einer höheren Temperatur (80°C) ist ein deutliches Viskositätsmaximum zu erkennen.

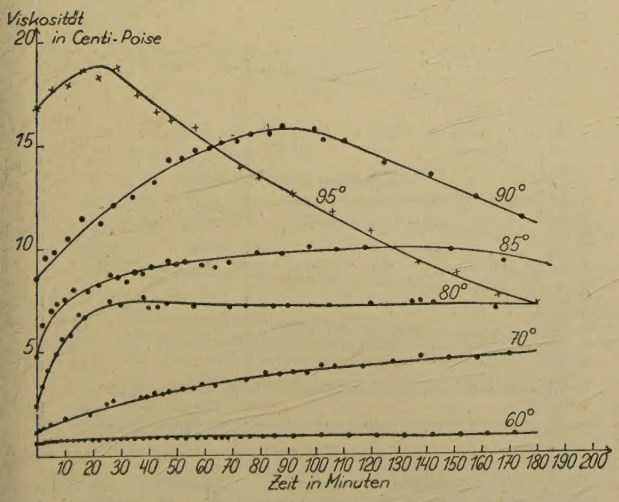

Abb. 2 Zeitabhängigkeit der Viskosität von Stärke in Wasser bei verschiedenen konstanten Temperaturen [Entnommen bei Wiegel (41 S. 320 Fig. 10)]

II. Übertragung der Methodik auf Polyvinylchlorid-Suspensionen

8. Zur Erprobung unserer Methodik wählten wir das System Polyvinylchlorid in o-Dichlorbenzol, weil sich hier die charakteristischen Vorgänge in einem experimentell gut beherrschbaren Temperaturgebiet abspielen. Es wurde zunächst Igelit-PCU Marke G angewendet (Fabrikat des Elektrochemischen Kombinats Bitterfeld), da hieraus auch die Pasten hergestellt werden. Versuche mit anderen Arten Polyvinylchlorid in dem gleichen Lösungsmittel werden später beschrieben (Abschnitt 17).

a) Viskosimetrie von Polyvinylchlorid in o-Dichlorbenzol bei gleichmäßiger Temperatursteigerung und beim anschließenden Abkühlen.

9. Versuch 2: Es wurde die Viskosität von drei verschieden konzentrierten Suspensionen von Igelit PCU-G in o-Dichlorbenzol (Konzentration $C_{\sim} = 0{,}5,\ 1{,}0,\ 2{,}0\ g/100\ ml_{LM}$) während der Erwärmung bis auf 125° C und anschließend während der Abkühlung gemessen.

Das benutzte o-Dichlorbenzol wurde fraktioniert, destilliert und hatte folgende Daten: Kp. 180...181° C, $\varrho_{20^0} = 1{,}30\ g/ml$.

Die Versuchsführung und die Auswertung der Ergebnisse waren ganz entsprechend wie bei der Stärke (Versuch 1).

Die erhaltenen Ergebnisse wurden in Abb. 3 und 4 dargestellt. In Abb. 6 ist die entsprechende Kurve der relativen Viskosität mit offenen Kreisen gekennzeichnet.

Der Kurvenlauf für die Mischung von der Konzentration $C_{\sim} = 1\ g/100\ ml_{LM}$ läßt sich durch die folgenden vier charakteristischen Punkte kennzeichnen:

1. Bis 40° C ist die relative Viskosität der Mischung konstant. Jenseits von 40° C zeigt die Mischung einen anderen Temperaturkoeffizienten als das reine Lösungsmittel. Wir bezeichnen

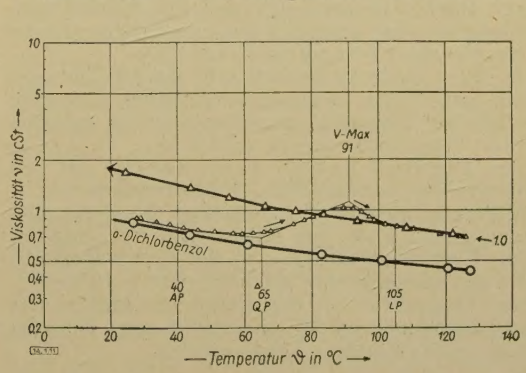

Abb. 3 Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Polyvinylchlorid (Igelit PCU-G) in o-Dichlorbenzol (Konzentration $C_{\sim} = 1{,}0 g/100 ml_{LM}$) beim Erwärmen um 1°/min (dünn ausgezogene Kurve) und beim anschließenden Abkühlen (dick ausgezogene Kurve). Als unterste Kurve ist die Viskosität des reinen Lösungsmittels dargestellt (dick ausgezogen mit offenen Kreisen). Versuch 2 (Konventionelle Methode)

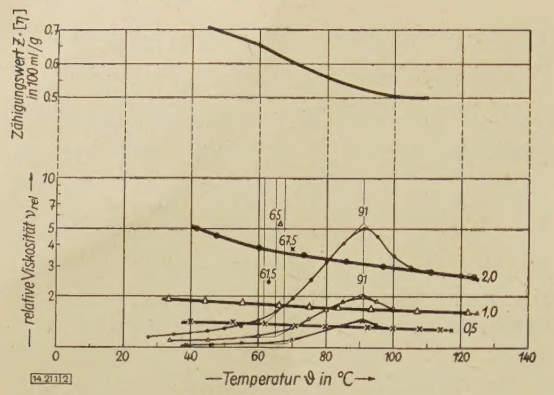

Abb 4. Temperaturabhängigkeit der relativen Viskosität von Polyvinylchlorid (Igelit PCU-G) in o-Dichlorbenzol. (Für $C_{\sim} = 1{,}0\,g/100\,ml_{LM}$ entsprechend Abb. 3.) Halblogarithmischer Maßstab
Oben: Temperaturabhängigkeit des Zähigungswertes
Versuch 2

den Punkt, an dem dieses Abheben deutlich wird, als Abhebungspunkt (AP).

2. Dann ändert sich bis kurz vor 60° C die Viskosität nur wenig, die relative Viskosität zeigt einen kleinen positiven Temperaturkoeffizienten. Zwischen 60 und 70° C ändert sich das Verhalten dadurch, daß die Viskosität der Mischung nun stark ansteigt und dementsprechend die relative Viskosität einen großen positiven Temperaturkoeffizienten zeigt. Genau wie bei der Stärke (Abschnitt 7) können wir den flach verlaufenden Ast durch eine gerade Linie verlängern und an den steil ansteigenden Ast im ersten Wendepunkt eine Tangente anlegen. Den Schnittpunkt dieser beiden Geraden, zu dem die Temperatur von 65° C gehört, bezeichnen wir auch hier als Quellungspunkt (QP).
3. Bei 91° C tritt ein deutlich ausgeprägtes Viskositätsmaximum (V-Max) auf, dementsprechend ändert der bisher positive Temperaturkoeffizient sein Vorzeichen. Auch hier können wir die Kurvenäste zu beiden Seiten des Maximums durch gerade Linien verlängern und durch deren Schnittpunkt das Viskositätsmaximum scharf kennzeichnen.
4. Von 105° C an ändert sich die relative Viskosität nur sehr wenig. Jenseits von 105° C fallen die beim Erwärmen und Abkühlen erhaltenen Viskositätswerte zusammen. Wir bezeichnen diesen Punkt, an dem sich also die Abkühlungskurve von der beim Erwärmen erhaltenen Kurve trennt, als Lösungspunkt (LP).

In ihrem weiteren Verlauf geht die Abkühlungskurve unter dem Viskositätsmaximum hindurch. Die relative Viskosität der Lösung steigt mit sinkender Temperatur immer weiter an.

Der Einfluß der Konzentration auf den Kurvenverlauf ist aus Abb. 4 zu erkennen:

Mit zunehmender Konzentration liegt der Abhebungspunkt (AP) bei immer tieferen Temperaturen. Ebenso verschiebt sich der Quellungspunkt (QP) mit zunehmender Konzentration nach niedrigeren Temperaturen. Umgekehrt verschieben sich die Lösungspunkte (LP) mit zunehmender Konzentration nach höheren Temperaturen.

b) Viskosimetrie von Polyvinylchlorid in o-Dichlorbenzol bei verschiedenen konstanten Temperaturen.

10. Versuch 3: Es wurde die Viskosität von Suspensionen von Igelit PCU-G in o-Dichlorbenzol (Konzentration $C_{\sim} = 1\,g/100\,ml_{LM}$) bei 12 verschiedenen konstanten Temperaturen gemessen. Die Zusammensetzung der Suspensionen war also die gleiche wie im vorangehenden Versuch 2. Die Versuchsführung war ganz analog wie bei Stärke (Abschnitt 7).

Das Viskosimeter befand sich in einem mit Paraffinöl gefüllten Becherglas. Die Temperatur der Badflüssigkeit wurde durch eine eingehängte Heizschlange, die von temperierter Flüssigkeit aus einem „AJAX"-Umlaufthermostaten durchflossen war, konstant gehalten. Die vorbereiteten Suspensionen wurden dann in das im Bad befindliche Viskosimeter eingefüllt. Nach weniger als 5 Minuten hatte sich die Temperatur der Versuchsmischung innerhalb des Viskosimeters an die Badtemperatur angeglichen. Als Zeit 0 wurde die Zeit des Einfüllens notiert. Aus den Durchlaufszeiten wurde die kinematische Viskosität der Versuchsmischung berechnet und durch die aus Abb. 3 für die jeweilige Temperatur interpolierte Viskosität des reinen Lösungsmittels dividiert: so ergab sich die relative Viskosität, die in Abb. 5 in ihrer Abhängigkeit von der Zeit dargestellt wurde.

An Hand von Abb. 5 läßt sich verfolgen, wie die Kinetik der isothermen Quellung und Auflösung bei verschiedenen Temperaturen verläuft. Besonders instruktiv ist es, diese Ergebnisse mit den in Abb. 3 eingetragenen Punkten zu vergleichen.

Bis zum Abhebungspunkt ändert sich auch über 3½ h die Viskosität nicht.

Im Gebiet des Quellungspunktes — bei 65° C — steigt die Viskosität in den ersten 15 min schneller als bisher an, nähert sich jedoch auch bei dieser Temperatur und noch bei 71 und 72° C einem Endwert.

Bei 80° C steigt die Viskosität dauernd an. Die nach 3 h erreichte relative Viskosität entspricht dem Wert, der beim kontinuierlichen Erwärmen erst bei der um 10° höheren Temperatur von 91° C als Viskositätsmaximum erreicht wird. Jenseits von 91° C bei 100 und 112° C findet man ein Maximum nach ¾ h.

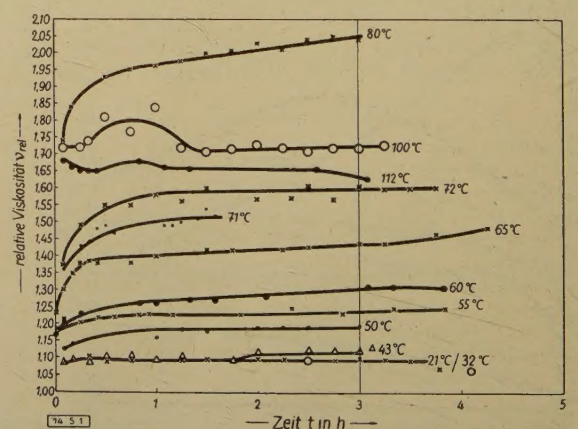

Abb. 5 Zeitabhängigkeit der relativen Viskosität von Polyvinylchlorid (Igelit PCU-G) in o-Dichlorbenzol ($C_{\sim} = 1{,}0\,g/100\,ml_{LM}$) bei verschiedenen konstanten Temperaturen. Versuch 3 (Kinetische Methode)

In Versuch 12 und 13 (weiter unten Abschnitt 21 und 22) wurde gefunden, daß sich die Viskosität einer Lösung, die kontinuierlich auf das Viskositätsmaximum (90°C) erwärmt worden war, nicht änderte, wenn diese Temperatur weiter 2 h konstant gehalten wurde. (Erst nach Überschreiten dieser Temperatur nimmt die Viskosität wieder ab.)

c) Gegenüberstellung der bei gleichmäßiger Temperatursteigerung und bei konstanten Temperaturen erhaltenen Ergebnisse.

11. In Abb. 6 sind zur besseren Übersicht die Werte aus Versuch 2 (Abb. 4) den Endwerten nach 3 h aus Versuch 3 (Abb. 5) gegenübergestellt. Entsprechend den Ausführungen am Ende des vorangehenden Abschnitts wurde als Endwert für 90° C der gleiche Wert wie für 80° C eingetragen.

Auf diese Weise ist es möglich, die Bedeutung der im Abschnitt 9 (Abb. 3) eingeführten vier „Punkte" für die Charakterisierung des Quellungs- und Auflösungsvorganges mit der kinetischen Methode zu überprüfen.

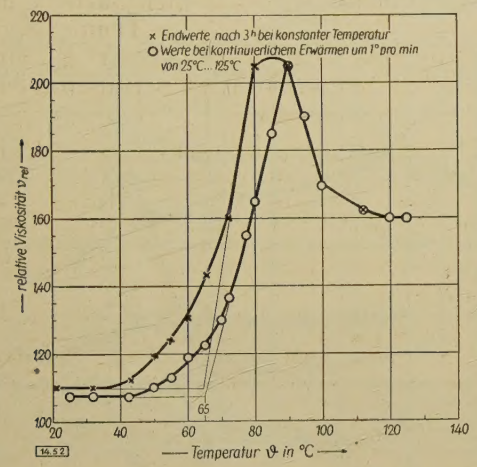

Abb. 6 Temperaturabhängigkeit der relativen Viskosität von Polyvinylchlorid (Igelit PCU-G) in o-Dichlorbenzol ($C_{\sim} = 1{,}0$ g/100 ml$_{LM}$) entsprechend Abb. 5 und Abb. 4

Man erkennt deutlich aus Abb. 6, daß die beiden Kurven symbat sind:

1. Bis zum Abhebungspunkt (AP) fallen die beiden Kurven fast zusammen; bei höheren Temperaturen verschieben sich die Endwerte nach höheren Viskositäten.
2. Die Endwertkurve ergibt den gleichen Quellungspunkt (QP) (65° C) wie die Kurve, welche das kontinuierliche Erwärmen darstellt.
3. Bei 80° C wird der gleiche Endwert wie bei 90°C erreicht, der mit dem Viskositätsmaximum (V-Max) beim kontinuierlichen Erwärmen (90°C) übereinstimmt.
4. Jenseits des Viskositätsmaximums nähern sich die Endwerte den beim kontinuierlichen Erwärmen erhaltenen Werten und fallen bei 112° C zusammen. Diese Temperatur liegt 7° jenseits des Lösungspunktes (LP) für die Lösung von der Konzentration 1 und fällt mit dem Lösungspunkt für die Konzentration 2 zusammen. Wie aus Abb. 5 (112° Kurve) ersichtlich, ist in diesem Gebiet die relative Viskosität recht bald annähernd konstant.

Es ist durch diese Gegenüberstellung erwiesen, daß die konventionelle Methode, bei der um 1°/min erwärmt wird, in kurzer Arbeitszeit zu grundsätzlich gleichen Ergebnissen wie die kinetische Methode führt.

III. Verkleisterung der Stärke und Quellung und Auflösung des Polyvinylchlorids

12. Aus unseren Versuchen 1, 2 und 3 und den von Wiegel erhaltenen Ergebnissen (Abschnitt 7) wollen wir das Gemeinsame und das Trennende für die beiden uns interessierenden Systeme herausstellen. Wir beschränken uns dabei auf die rein phänomenologischen Unterschiede im viskosimetrischen Verhalten, ohne darauf einzugehen, ob die Ursachen in beiden Fällen die gleichen sind.

Bei der Stärke fällt der Abhebungspunkt und der Quellungspunkt annähernd zusammen (Abb. 1). Beim Polyvinylchlorid liegen diese Punkte auseinander (Abb. 3).

Beiden Systemen gemeinsam ist, daß sich der Quellungspunkt mit zunehmender Konzentration nach niedrigeren Temperaturen verschiebt [Wiegel (41, S. 316) und Abschnitt 9].

Ein Viskositätsmaximum ist bei Stärke (Abb. 1) nicht deutlich ausgebildet, insbesondere ist auch kein Lösungspunkt, bei dem die Viskositäten beim Erwärmen und Abkühlen zusammenfallen, zu erkennen. Dies beruht darauf, daß bei Stärke die Versuche bei 95° C wegen der Annäherung an den Siedepunkt des Wassers abgebrochen werden müssen.

Betrachten wir die Zeitabhängigkeit der Viskosität bei konstanter Temperatur, so zeigen Stärke (Abb. 2) bis 80° C und Polyvinylchlorid (Abb. 5) bis 72° C das gleiche Verhalten. Oberhalb dieser Temperatur finden wir bei Stärke ein Maximum, von dem aus die Viskosität monoton absinkt, ohne einen konstanten Endwert zu erreichen. Anders beim Polyvinylchlorid: Hier finden wir ein Maximum erst, wenn die zum Viskositätsmaximum beim kontinuierlichen Erwärmen gehörige Temperatur von 90° C überschritten ist. Nach Durchlaufen dieses Maximums fallen jedoch die Viskositäten nicht weiter ab. (100 und 112° C Kurve in Abb. 5).

Diese Betrachtung zeigt die große Fruchtbarkeit der Methodik, die für Polyvinylchlorid noch besser als für Stärke geeignet ist, weil wir beim Polyvinylchlorid Lösungsmittel wählen können, deren Siedepunkt weit jenseits des Lösungspunktes liegt. Deshalb läßt sich auch der in Abschnitt 11 durchgeführte Vergleich der kinetischen mit der konventionellen Methode beim Polyvinylchlorid besonders streng führen. Dies ist für Stärke bisher noch nicht möglich gewesen.

IV. Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Polyvinylchlorid-Lösungen beim Abkühlen

13. Aus Versuch 2 (Abb. 4) ersehen wir, daß aus Polyvinylchlorid-Suspensionen beim Erwärmen auf Temperaturen jenseits des Lösungspunktes Lösungen entstehen, deren Abkühlungskurve unter dem Viskositätsmaximum der Erwärmungskurve hindurchgeht. Es liegt also ein anderer Lösungszustand beim Abkühlen als beim Erwärmen vor. Im folgenden werden nur die Abkühlungskurven betrachtet und aus diesen der Zähigungswert abgeleitet.

Der Zähigungswert ist definiert durch die Gleichung

$$Z \equiv \left(\frac{\partial \eta_{rel}}{\partial c}\right)_{c=0} = \lim_{c \to 0} \frac{\eta_{rel} - 1}{c}$$

(Fromm (13), Krüger und Broser (16)]. Für diesen Grenzwert findet man auch die Bezeichnungen: Grenzviskosität (K. H. Meyer), intrinsic viscosity $[\eta]$ (Krämer), Viskositätszahl Z_η (Staudinger), Grundviskosität (Matthes). Je nach der gewählten Konzentrationseinheit für c ist auch die Einheit von Z verschieden. Da wir unsere Konzentration $C_\sim$ in der Einheit g/100 ml_{LM} bestimmten, ergibt sich unser Zähigungswert in der Einheit 100 ml/g. [In dieser Einheit wird nach K. H. Meyer auch die Grenzviskosität angegeben (21)].

Um mit genügender Genauigkeit auf die Konzentration Null extrapolieren zu können, wurde noch eine Abkühlungskurve bei einer kleinen Konzentration ($C_\sim$ = 0,25 g/100 ml_{LM}) aufgenommen (Versuch 4). Für vier verschiedene Temperaturen wurden die Werte $\frac{\nu_{rel} - 1}{C_\sim}$ berechnet und in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration dargestellt. Durch graphische Extrapolation auf den Wert $C_\sim = 0$ wurde Z bestimmt und in Abhängigkeit von der Temperatur in Abb. 4 oben eingetragen.

Die $\frac{\nu_{rel} - 1}{C_\sim}$ Kurven verlaufen in normaler Weise zur Ordinatenachse gekrümmt. Je mehr wir zu höheren Temperaturen übergehen, desto mehr nähern sich die Kurven besonders im Gebiet kleiner Konzentrationen geraden Linien.[3])

Ganz entsprechend wie die relative Viskosität der Lösungen mit sinkender Temperatur zunimmt (Abb. 4 unten), nimmt auch der daraus abgeleitete Zähigungswert mit sinkender Temperatur zu (Abb. 4 oben).

E. Einfluß des Lösungsmittels und der Art des Polyvinylchlorids auf den Viskositätsverlauf.

14. Im vorangehenden Teil D wurde am Beispiel des Systems Polyvinylchlorid (Igelit PCU-G) in o-Dichlorbenzol eine konventionelle Methode zur Untersuchung der Quellung und Auflösung beschrieben und durch eine kinetische Methode begründet. Im vorliegenden Teil E wird nun die allgemeine Anwendbarkeit der konventionellen Methode auf fünf verschiedene Lösungs- und Weichmachungsmittel und drei verschiedene Arten von Polyvinylchlorid geprüft. Es wird bei allen Versuchen des Teils E experimentell genau wie in Versuch 2 (Abschnitt 9) verfahren (Abb. 3 u. 4).

I. Polyvinylchlorid (Igelit-PCU-G) in verschiedenen Lösungsmitteln

a) Igelit PCU-G in Trikresylphosphat bei drei verschiedenen Konzentrationen.

15. Versuch 5: Ausführung entsprechend Versuch 2. Igelit PCU-G in Trikresylphosphat (c_m = 1,0, 1,5, 2,0 % oder g/100 g_L).

Das benutzte Trikresylphosphat war ein Handelsprodukt, wie es in der Technik zur Pastenherstellung verwendet wird. Es hatte die Dichte ϱ_{20^0} = 1,18 g/ml.

Die erhaltenen Ergebnisse wurden in Abb. 7 dargestellt.

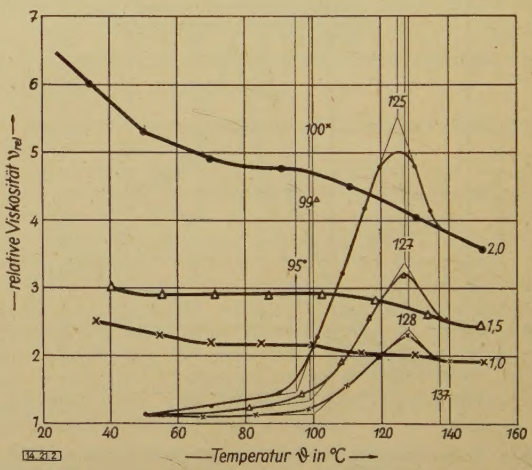

Abb. 7 Temperaturabhängigkeit der relativen Viskosität von Polyvinylchlorid (Igelit PCU-G) in Trikresylphosphat beim Erwärmen um 1°/min und beim anschließenden Abkühlen bei verschiedenen Konzentrationen. Versuch 5

Der Viskositätsverlauf für dieses Weichmachungsmittel ist bis in alle Einzelheiten dem Verlauf für das Lösungsmittel o-Dichlorbenzol (Abschnitt 9) ähnlich, nur sind alle „Punkte" um 20...30° weiter nach höheren Temperaturen verschoben.

Die Lösungspunkte liegen für alle Konzentrationen bei 137° C, sie verschieben sich also nicht wie beim o-Dichlorbenzol (Abschnitt 9 Abb. 4) mit zunehmender Konzentration nach höheren Temperaturen.

Die Abkühlungskurven zeigen bei Trikresylphosphat ganz ebenso wie bei o-Dichlorbenzol ein Ansteigen der relativen Viskosität mit abnehmender Temperatur. Die Kurve für die Konzentration 2 %

[3]) Die entsprechenden Kurven sind hier nicht wiedergegeben.

zeigt einen deutlichen Knick zwischen einem flachen und einem stark ansteigenden Ast bei 80° C, das ist auch wieder 20° höher als die entsprechende Temperatur bei o-Dichlorbenzol.

b) Igelit PCU-G in zwei Lösungs- und zwei Weichmachungsmitteln.

16. Versuch 6—9: Ausführung entsprechend Versuch 2. Igelit PCU-G in verschiedenen Lösungs- und Weichmachungsmitteln.

Lösungsmittel	Dichte ϱ_{20^0} in g/ml	Konzentration der Suspension
Zyklohexanon	0,95	$C_{\sim} = 1\,\mathrm{g/100\,ml}_{LM}$
Chlorbenzol	1,11	$C_{\sim} = 1\,\mathrm{g/100\,ml}_{LM}$
Mesamoll	1,17	$c_m = 1\%$ od. $\mathrm{g/100\,g}_{L}$
Weichmacher ED 659	0,95	$c_m = 1\%$ od. $\mathrm{g/100\,g}_{L}$

Zyklohexanon und Chlorbenzol wurden fraktioniert destilliert (Kp. 154...155° C bzw. 131...132° C).

Die erhaltenen Ergebnisse wurden in Abb. 8 dargestellt.

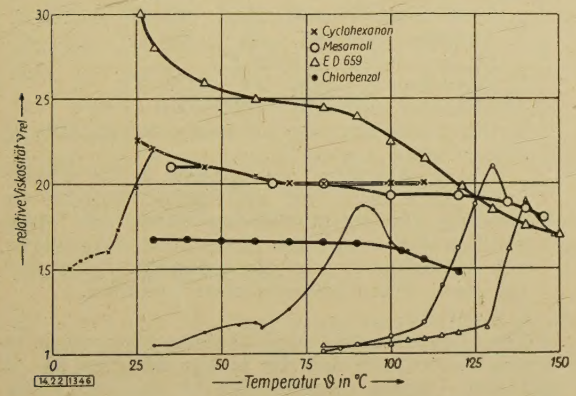

Abb. 8 Temperaturabhängigkeit der relativen Viskosität von Igelit PCU-G in verschiedenen Lösungs- und Weichmachungsmitteln beim Erwärmen um 1°/min und beim anschließenden Abkühlen. (Konzentration $C_{\sim} = 1\,\mathrm{g/100\,ml}_{LM}$ bzw. $c_m = 1\%$) Versuch 6 – 9

Die Untersuchung der verschiedenen Lösungsmittel und Weichmacher zeigt, daß im Viskositätsverlauf kein prinzipieller Unterschied zwischen diesen beiden Klassen besteht. Wir müssen nur den Temperaturbereich unserer Messungen dem jeweiligen „Lösungsmittel" anpassen.

Außer Zyklohexanon gehören alle Kurven dem o-Dichlorbenzol-Typ an.

Die chemische Verwandtschaft zwischen dem Dichlorbenzol und dem Monochlorbenzol wirkt sich dahingehend aus, daß die vier Punkte (Abschnitt 9, Abb. 3) für diese beiden Stoffe annähernd übereinstimmen. Beim Zyklohexanon fallen Viskositätsmaximum und Lösungspunkt zusammen (30° C). Der Abhebungspunkt konnte bei diesem Lösungsmittel nicht bestimmt werden, da er unterhalb der ersten Meßtemperatur liegt. Ein einfacher Reagenzglasversuch zeigt jedoch, daß bei Temperaturen um 0° C Igelit PCU-G in Zyklohexanon als Pulver am Boden erhalten bleibt, ohne sich durch Quellung zu verändern. Umgekehrt fanden wir bei einem ersten nicht angeführten Versuch, bei dem wir bei 30° C mit den Viskositätsmessungen begonnen hatten, beim Erwärmen und Abkühlen die gleiche Kurve ohne Knickpunkte.

Die Abkühlungskurven (Abb. 8) zeigen bei allen Lösungsmitteln Ansteigen der relativen Viskosität mit abnehmender Temperatur. Bemerkenswert ist der sehr starke Anstieg bei ED 659, obwohl es sich hier nur um eine 1 proz. Lösung handelt. Bei Trikresylphosphat (Abb. 7) ist ein analoges Verhalten erst bei der 2 proz. Lösung deutlich zu erkennen. Hieraus ist ersichtlich, daß man nähere Angaben über die Lösungsmittelabhängigkeit der Viskosität erst dann machen kann, wenn man auch die Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität verfolgt (29, S. 221); wie wir dies beim o-Dichlorbenzol und Trikresylphosphat getan haben. Immerhin ist soviel deutlich, daß bei der gleichen Konzentration Igelit PCU-G in o-Dichlorbenzol und Chlorbenzol ungefähr die gleiche relative Viskosität hat, die jedoch deutlich niedriger liegt als die relative Viskosität in Zyklohexanon. Bei den Weichmachern ist die Konzentration von 1% schon zu hoch, um Vergleiche über die Lösungsmittelabhängigkeit der relativen Viskosität anstellen zu können, da hier anomale Gelatinierungseffekte das Bild besonders stark beeinflussen.

Die Untersuchung einer Art von Polyvinylchlorid, nämlich Igelit PCU-G, in verschiedenen Lösungsmitteln ergab, daß der Temperaturbereich, in dem sich Quellung und Auflösung abspielen — Quellungspunkt von Zyklohexanon 16° C, von ED 659 128° C —, entscheidend vom Lösungsmittel bestimmt wird. Im folgenden Abschnitt werden wir nun den Viskositätsverlauf bei verschiedenen Arten von Polyvinylchlorid untersuchen.

II. Verschiedene Arten von Polyvinylchlorid in o-Dichlorbenzol

17. Die nun folgenden drei Arten von Polyvinylchlorid werden nicht zur Pastenherstellung verwendet. Wir wollten durch ihre Untersuchung feststellen, ob die von uns aufgefundenen Kurventypen nur auf Igelit PCU-G beschränkt sind.

18. Versuch 10: Ausführung entsprechend Versuch 2. Vinoflex PCU-S8, Igelit PCU-K und Vinnol H in o-Dichlorbenzol. Die Konzentration war einheitlich $C_{\sim} = 2\,\mathrm{g/100\,ml}_{LM}$.

Vinoflex PCU-S8 ist ein niederpolymeres Produkt, wie es für Lackzwecke hergestellt wird [Wick und Kainz (40)]. Igelit PCU-K ist eine Sorte, die für die Kabelindustrie hergestellt wird. Vinnol H ist ein Produkt von Wacker, München. Es liegt auch als Pulver vor, dieses ist aber bedeutend gröber als bei den Igelitsorten.

Die erhaltenen Ergebnisse wurden in Abb. 9 dargestellt.

Bei dem niederpolymeren Produkt PCU-S8 ist das Viskositätsmaximum sehr flach. PCU-K verhält sich wie PCU-G, wobei die Kurve für die

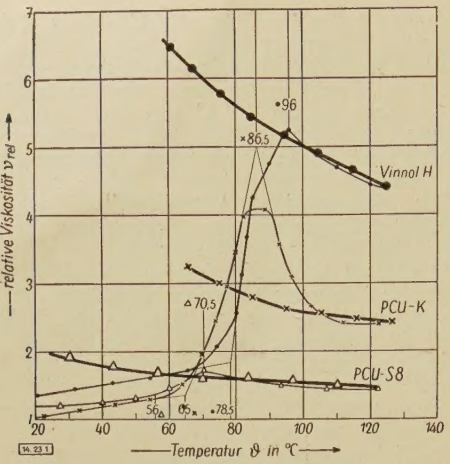

Abb. 9 Temperaturabhängigkeit der relativen Viskosität von drei verschiedenen Arten Polyvinylchlorid in dem gleichen Lösungsmittel o-Dichlorbenzol beim Erwärmen um 1°/min und beim anschließenden Abkühlen. (Konzentration $C_{\sim} = 2\,g/100\,ml_{LM}$) Versuch 10

Konzentration 2 aus Abb. 4 zum Vergleich heranzuziehen ist. Mit zunehmendem Polymerisationsgrad verschiebt sich das Viskositätsmaximum nach höheren Temperaturen. Vinnol H zeigt nach dem Quellungspunkt (78° C) noch einen zweiten Knickpunkt vor dem Viskositätsmaximum. Dies ist wohl darauf zurückzuführen, daß es ein Pulver mit sehr viel verschiedenen Korngrößen darstellt. Viskositätsmaximum und Lösungspunkt fallen hier zusammen. Die Abkühlungskurven lassen die Abhängigkeit der relativen Viskosität vom Polymerisationsgrad erkennen.

Alle untersuchten Arten von Polyvinylchlorid zeigen einen ausgeprägten Quellungs- und Lösungspunkt.

F. Einfluß verschiedener Erwärmungs- und Abkühlungsprogramme auf den Viskositätsverlauf von Igelit PCU-G in verschiedenen Lösungsmitteln

19. Bei allen bisherigen Versuchen wurden die Viskositätskurven für das Erwärmen um 1°/min und das anschließende Abkühlen nach dem gleichen Erwärmungs- und Abkühlungsprogramm aufgenommen, d. h. es wurde immer bis zum Lösungspunkt oder über ihn hinaus erwärmt und anschließend abgekühlt und die Messung abgebrochen, nachdem eine gewisse niedrigere Temperatur erreicht worden war. Dagegen wird bei den in Teil F folgenden Versuchen an einzelnen ausgezeichneten Punkten der Viskositätskurve die Temperatur konstant gehalten, und es wird auch schon vor Erreichung des Lösungspunkts abgekühlt.

Im einzelnen wurde folgendermaßen verfahren: Zunächst wurde wie üblich um 1°/min bis zu einer bestimmten Temperatur erwärmt (1. Erwärmen). Diese Temperatur, bei der die Erwärmung bei gleichmäßiger Temperatursteigerung unterbrochen wurde, war bei den früheren Versuchen als ausgezeichnete Temperatur erkannt worden. Dann wurde entweder diese Temperatur noch einige Zeit konstant gehalten oder auch sofort abgekühlt (1. Abkühlen). Nachdem einige Zeit bei einer tieferen Temperatur konstant gehalten worden war, wurde wieder — diesmal bis zum Lösungspunkt — erwärmt (2. Erwärmen) und anschließend abgekühlt (2. Abkühlen). Indem laufend die Viskosität gemessen wurde, war es möglich festzustellen, wie sich der bei den einzelnen Anwärmungsarten geschaffene Lösungszustand bei niederen Temperaturen veränderte.

20. Versuch 11: Es wurde eine Suspension von Igelit PCU-G in Chlorbenzol angesetzt (Konzentration $C_{\sim} = 1\,g/100\,ml_{LM}$). Die Viskosität wurde wie üblich beim Erwärmen und Abkühlen gemessen und folgendes Programm eingehalten:

1. Erwärmen (1°/min): 25... 86° C,
1. Abkühlen (schnell): 86... 25° C,
   1½ h konstant auf 25° C,
2. Erwärmen (1°/min): 25... 122° C,
2. Abkühlen (schnell): 122... 20° C.

Die erhaltenen Ergebnisse wurden in Abb. 10 dargestellt.

Das 2. Abkühlen wurde nicht in die Abbildung eingetragen, um die Übersichtlichkeit zu erhalten. Die entsprechenden Meßpunkte fallen nämlich genau mit der ersten dick ausgezogenen Abkühlungskurve zusammen und gehen unter dem Viskositätsmaximum hindurch.

Das Erwärmungs- und Abkühlungsprogramm wurde so gewählt, daß das 1. Abkühlen bei 86° C mit dem Punkte einsetzt, der in Versuch 7 als Kreuzungspunkt der Erwärmungskurve mit der Abkühlungskurve ermittelt worden war. Dieser Punkt ist in keiner Weise durch irgendwelche inneren Vorgänge in der Lösung ausgezeichnet. Es läßt sich jedoch — wenn man gerade diesen Punkt für den Beginn der Abkühlung wählt — besonders anschaulich demonstrieren, wie vorsichtig man bei der Auswertung von Viskosi-

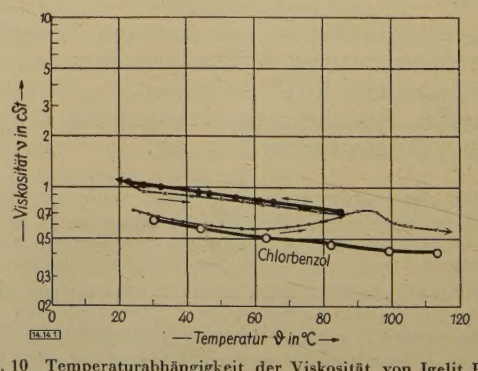

Abb. 10 Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Igelit PCU-G in Chlorbenzol bei einem besonderen Erwärmungs- und Abkühlungsprogramm. (Konzentration $C_{\sim} = 1\,g/100\,ml_{LM}$) Versuch 11

tätsmessungen sein muß. Es zeigt sich nämlich, daß die bei 86° C erreichte relative Viskosität auch beim Abkühlen erhalten bleibt. Nachdem die so erhaltene Lösung 1½ h bei Raumtemperatur belassen worden war, war ihre Viskosität niedriger als vorher (Abschnitt 24 und 32). Beim Wiedererwärmen (25... 122° C) erreichte die Erwärmungskurve jedoch von 60° C an die Werte der Abkühlungskurve und verlief auf dieser weiter bis 86° C. Jenseits von 86° wurde das aus Versuch 7 bekannte Viskositätsmaximum durchlaufen. Das 2. Abkühlen — in Abb. 10 nicht dargestellt — fällt mit dem 1. Abkühlen deshalb zusammen, weil willkürlich der eingangs erwähnte Kreuzungspunkt der Erwärmungs- und Abkühlungskurve für dieses 1. Abkühlen gewählt wurde. Bei nochmaligem 3. Erwärmen durchliefe die Kurve kein Maximum mehr. (Bei Trikresylphosphat ist ein derartiger Versuch durchgeführt worden, Abb. 12).

Eine Lösung, die beim 1. und 2. Abkühlen zwischen 86 und 20°C die gleiche relative Viskosität hat, verhält sich also beim Wiedererwärmen ganz verschieden. Ist sie vorher auf 86° C erhitzt worden, so zeigt sie ein Viskositätsmaximum — also auf einer kurzen Strecke ihrer Viskositätstemperaturfunktion einen positiven Temperaturkoeffizienten. Ist sie vorher auf 110° erhitzt worden, so zeigt sie mit steigender Temperatur nur einen monotonen Abfall der relativen Viskosität — also im ganzen Bereich einen negativen Temperaturkoeffizienten. Da das Viskositätsmaximum in einem Intervall von nur 10° auftritt, kann es leicht übersehen werden, wenn nicht bei sehr vielen Temperaturen gemessen wird.

21. Versuch 12: Ausführung entsprechend Versuch 11. Igelit PCU-G in o-Dichlorbenzol ($C_{\sim} = 2$ g/100 ml_{LM}).
   1. Erwärmen (1°/min): 26... 90° C,
      2 h konstant auf 90° C,
   1. Abkühlen (schnell): 90... 58° C,
   2. Erwärmen (1°/min): 58... 116° C,
      1 h konstant auf 58° C,
   2. Abkühlen (schnell): 116... 80° C.

   Die erhaltenen Ergebnisse wurden in Abb. 11 dargestellt.

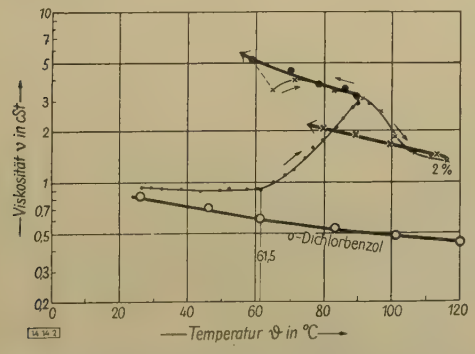

Abb. 11 Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Igelit PCU-G in o-Dichlorbenzol bei einem besonderen Erwärmungs- und Abkühlungsprogramm. (Konzentration $C_{\sim} = 2$ g/100 ml_{LM}) Versuch 12

Das Erwärmungs- und Abkühlungsprogramm wurde so gewählt, daß bei dem in Versuch 2 Abb. 4 ermittelten Viskositätsmaximum (90° C) die Temperatur 2 h konstant gehalten wurde. Die relative Viskosität änderte sich während dieser Zeit nur sehr wenig: nach 1 h war sie von 6,0 auf 6,6 gestiegen, um nach einer weiteren Stunde wieder auf 6,2 abzufallen. Beim darauffolgenden 1. Abkühlen stieg dann die relative Viskosität schwach an. Nachdem die Lösung 1 h bei einer niedrigeren Temperatur (58° C) belassen worden war, war ihre Viskosität — ganz analog wie im vorigen Versuch — niedriger als vorher. Beim Wiedererwärmen (58... 116° C) erreichte die Erwärmungskurve jedoch von 70° C an die Werte der Abkühlungskurve und verlief auf dieser weiter bis 90° C. Jenseits von 90° C wurde der abfallende Ast des aus Versuch 2 Abb. 4 bekannten Viskositätsmaximums durchlaufen. Auch beim anschließenden 2. Abkühlen verhielt sich die Lösung genau so wie in Versuch 2.

22. Versuch 13: Ausführung entsprechend Versuch 11. Igelit PCU-G in Trikresylphosphat ($c_m = 2$ %).
   1. Erwärmen (1°/min): 70... 126° C,
      1 h konstant auf 126° C,
   2. Erwärmen (1°/min): 126... 140° C,
   1. Abkühlen (schnell): 140... 100° C.

   Von einer graphischen Darstellung der Ergebnisse wurde abgesehen.

Das Erwärmungs- und Abkühlungsprogramm wurde so gewählt, daß bei dem in Versuch 5 Abb. 7 ermittelten Viskositätsmaximum (126° C) die Temperatur 1 h konstant gehalten wurde. Die relative Viskosität stieg während dieser Zeit nur sehr wenig an: von 5,4 auf 5,9. Wenn jedoch beim anschließenden 2. Erwärmen diese Temperatur überschritten wurde, so begann — wie beim vorangehenden Versuch 12 — die relative Viskosität abzusinken (bei 129° C auf 5,2). Der weitere Viskositätsverlauf war genau so wie in Versuch 5 Abb. 7.

23. Versuch 14: Der Ansatz entsprach Versuch 13. Dieser Versuch ist eine Fortsetzung von Versuch 5:
   1. Erwärmen (1°/min): 25... 140° C,
   1. Abkühlen (schnell): 140... 36° C,

   weiter wurde folgendes Programm eingehalten:
      3 h konstant auf 36° C gemessen und über Nacht stehen gelassen,
   2. Erwärmen (1°/min): 36... 140° C,
   2. Abkühlen (schnell): 140... 25° C,
      2 h konstant auf 25° C gemessen.

   Die erhaltenen Ergebnisse wurden in Abb. 12 dargestellt.

Das 1. Erwärmen und 1. Abkühlen ist als Versuch 5 bereits in Abb. 7 dargestellt. Bei der konstanten Temperatur von 36° C stieg die Viskosität mit der Zeit an (senkrechtes Kurvenstück). Der letzte volle Kreis bezeichnet den Meßpunkt nach 3 h. Bei der ersten Messung nach dem Stehen über Nacht war die Viskosität noch höher. Beim 2. Erwärmen fielen von 100° ab die Meßpunkte mit der ersten Abkühlungskurve zusammen und gingen unter dem Viskositätsmaximum hindurch. Beim 2. Abkühlen wurde die gleiche Abkühlungskurve wie beim 1. Abkühlen durchlaufen; um sie aber darzustellen, ist sie in der Abb. ein wenig über der ersten Abkühlungskurve eingetragen. Bei der konstanten Temperatur von 25° stieg die Viskosität wie das erste Mal bei 36° C mit der Zeit an.

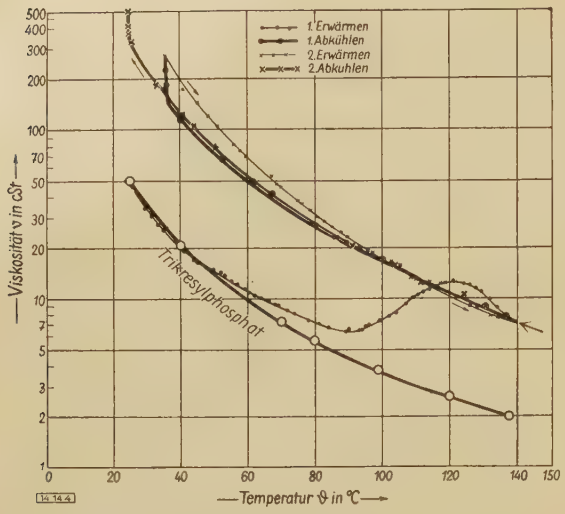

Abb. 12 Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Igelit PCU-G in Trikresylphosphat bei einem besonderen Erwärmungs- und Abkühlungsprogramm. (Konzentration $c_m = 2\%$) Versuch 14

24. Vergleicht man die Ergebnisse, die an den Lösungen in o-Dichlorbenzol (Versuch 12, Abb. 11) und Trikresylphosphat (Versuch 13) erhalten worden sind, so findet man in beiden Fällen den gleichen Effekt: Wird die Temperatur konstant gehalten, sobald das Viskositätsmaximum erreicht ist, so steigt die Viskosität nur wenig an. Erst nach Überschreiten der dem Viskositätsmaximum entsprechenden Temperatur sinkt die relative Viskosität wieder ab. Diese Befunde bilden eine wertvolle Ergänzung und Bestätigung der bei konstanter Temperatur durchgeführten Versuche (Abschnitt 10 und 11). Sie sind dort im Zusammenhang mit der kinetischen Methode besprochen.

Über den Lösungszustand, der nach dem Erwärmen bis zu einer bestimmten Temperatur erhalten wird, ergibt sich beim anschließenden Abkühlen folgendes: Wird bis zum Viskositätsmaximum oder nur bis zu einer Temperatur davor erwärmt, so stellt man nach dem Abkühlen und einigem Verweilen bei tieferer Temperatur eine Viskositätsabnahme fest (Versuch 11, Abb. 10 bei ca. 20° C; Versuch 12, Abb. 11 bei 60° C). Wird bis zum Lösungspunkt erwärmt, so stellt man nach Verweilen bei Zimmertemperatur eine Viskositätszunahme fest (Versuch 14, Abb. 12 bei 25°C und 36° C). Sowohl Viskositätsabnahme als auch Viskositätszunahme werden beim Wiedererwärmen wieder ausgeglichen und der frühere Lösungszustand — soweit er sich viskosimetrisch feststellen läßt — wieder hergestellt.

Einen Anhalt für die Ursachen dieser Viskositätsänderungen gibt folgender qualitativer Versuch:

Eine 1 proz. Suspension von Igelit PCU-G in o-Dichlorbenzol wird auf mehrere Reagenzgläser verteilt, und diese werden um 1°/min erwärmt. Bei 20° C, 40° C (Abhebungspunkt), 65° C (Quellungspunkt), 80° C, 91° C (Viskositätsmaximum) und 110° C (Lösungspunkt) wird je ein Reagenzglas entnommen und die Abkühlung und das Verhalten bei Zimmertemperatur beobachtet. Es zeigt sich, daß die zwischen 65 und 110° C entnommenen Proben in der Wärme alle durchsichtig klar und im Auflicht opalisierend getrübt sind.[4]) Nach dem Abkühlen scheiden sich aber aus der 65° C und 80° C Probe dessolvatisierte Flocken ab, die sedimentieren. Bei der 91° C und 110° C Probe bildet sich bei Zimmertemperatur ein zusammenhängendes Gel aus, das die Form des Reagenzglasbodens hat, darüber steht Flüssigkeit. Tsuda (36, S. 35) hat das gleiche Verhalten in Abhängigkeit von der Konzentration bei Gelen aus Gelatine in 50 proz. Alkohol beobachtet: bei 2 % Flockung, bei 4 und 8 % Auftreten von Flüssigkeit oberhalb des Gels.

Der Viskositätsabnahme liegt daher Ausscheidung von dessolvatisierten Flocken — also Koagulation — zugrunde, der Viskositätszunahme liegt die Bildung eines Gelgerüsts — also Gelatinierung — zugrunde. Wird die Lösung nicht durch die Messung im Viskosimeter bewegt, sondern sich selbst überlassen, so kann entweder ein Teil der Lösung oder auch die Lösung als Ganzes zu einem Gel erstarren. (Vgl. hierzu auch Versuche in einer folgenden Arbeit über die Gelbildung.)

G. Diskussion der Versuchsergebnisse

I. Zeitabhängigkeit der Viskosität (Alterung)

25. Die Änderung der Viskosität mit der Zeit bei im übrigen konstanten Bedingungen wird als Alterung bezeichnet (29, S. 251). Wir haben in unseren Versuchen den Einfluß der Alterungstemperatur (Abschnitt 10) und weiter den Einfluß der „thermischen Vorgeschichte" (Abschnitt 24) behandelt.

a) Alterung bei verschiedenen Alterungstemperaturen.

26. In Versuch 3 (Abb. 5) fanden wir, daß die relative Viskosität des Systems Igelit PCU-G in o-Dichlorbenzol bei konstanter Temperatur mit der Zeit bis zu einem höheren Endwert zunimmt. Jenseits von 90° C ändert sich das Verhalten: wir fanden bei

[4]) K. Thinius bezeichnet den Punkt, an dem die Proben beim Erwärmen optisch klar werden, als „kritische Lösungstemperatur" [Chem. Techn. 2, 14 (1950)].

100°C und auch noch bei 112° C, daß die Viskosität ein Maximum durchläuft, dann abfällt und schließlich konstant wird.

Derartige Kurventypen sind schon früher von v. Buzàgh (4) bei der viskosimetrischen Verfolgung der Quellung und Auflösung einer Suspension von Eisenhydroxyd-Flocken in verdünnter Salzsäure beobachtet worden. v. Buzàgh deutet seine Ergebnisse durch die Annahme, daß der Auflösung eine Quellung vorausgeht (Abschnitt 30 und 31).

b) Einfluß der „thermischen Vorgeschichte" auf die Alterung.

27. Höchstens bis zum Viskositätsmaximum erwärmte Systeme von Igelit PCU-G in Lösungsmitteln zeigen bei einer konstanten niedrigeren Temperatur Viskositätsabnahme mit der Zeit. Systeme, die bis zum Lösungspunkt erwärmt worden waren, zeigen dagegen Viskositätszunahme. Beide Alterungseffekte sind mit der Temperatur reversibel (Abschnitt 24, Abb. 10 —12). Eine irreversible Viskositätsabnahme wird meist auf einen Abbau von Makromolekülen zurückgeführt. Da wir jedoch zeigen konnten, daß die von uns beobachtete Abnahme der relativen Viskosität durch Erwärmen wieder rückgängig gemacht wird, können diese Effekte nicht auf Abbau zurückgeführt werden, sondern haben ihre Ursache im Lösungszustand des Polyvinylchlorids (Abschnitt 32).

II. Temperaturabhängigkeit der Viskosität

28. Beim 1. Erwärmen der Polyvinylchlorid-Suspensionen fanden wir bei allen Lösungsmitteln und bei allen Arten von Polyvinylchlorid zuerst einen positiven und weiter nach Überschreiten des „Viskositätsmaximums" einen negativen Temperaturkoeffizienten. Sowohl beim Abkühlen wie bei einem 2. Erwärmen war dieser Wert dagegen bei allen untersuchten Systemen immer dann negativ, wenn beim 1. Erwärmen der Lösungspunkt überschritten worden war (Abb. 10—12).

Nachdem das System also erst einmal auf Temperaturen jenseits des Lösungspunktes erwärmt worden ist, zeigt auch Polyvinylchlorid in den von uns verwendeten Lösungsmitteln das normale Verhalten der makromolekularen Stoffe: einen negativen Temperaturkoeffizienten der Viskosität (Abschnitt 29—32).

Positive Temperaturkoeffizienten sind bisher nur in drei Fällen beschrieben worden: Polystyrol in Methyläthylketon und Malonsäurediäthylester, Polyisobutylen in Benzol und Polyvinylchlorid in Dioxan [Staudinger und Mitarb., vgl. die zusammenfassende Darstellung von Philippoff (30, S. 155)]. Es sind dies alles Lösungen in sogenannten „schlechten" Lösungsmitteln. Staudinger (35, S. 12) hat 1944 an Polyisobutylen in Benzol und nach ihm Doty (6) 1947 an Polyvinylchlorid in Dioxan nachgewiesen, daß es sich bei diesen Lösungen um mizellare Lösungen handelt.

Bei der Untersuchung von Polyvinylchlorid in Dioxan hat Staudinger, der die Lösungen von 20 auf 60° C erwärmte, einen positiven Temperaturkoeffizienten der Viskosität gefunden; dagegen fand Doty, der die Lösungen bei 60° C hergestellt hatte, bei den dann folgenden Messungen bei 26 und 60°C keine Änderung der relativen Viskosität. Beide Befunde können mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit in Übereinstimmung gebracht werden. Künftige Untersuchungen müssen lehren, ob auch bei Polystyrol und Polyisobutylen in „schlechten" Lösungsmitteln das Vorzeichen des Temperaturkoeffizienten von der „thermischen Vorgeschichte" abhängig ist.

III. Kolloidchemische Betrachtung der Einwirkung von Lösungsmitteln auf Polyvinylchlorid

29. Wie die allgemeine Erfahrung und unsere eigenen Versuche (vgl. besonders Versuch 11) zeigen, können Lösungen trotz ganz verschiedener Lösungszustände gleiche relative Viskosität haben. Umgekehrt kann man aber mit Sicherheit folgern, daß einer Änderung der Viskosität auch immer eine Änderung im Lösungszustand entspricht. Nur aus Viskositätsmessungen allein kann man aber über die Natur dieser Zustandsänderungen keine sicher begründeten Vorstellungen entwickeln. Wir beschränken uns daher darauf, allgemeine Zusammenhänge zwischen Viskosität und Dispersitätsgrad, die man aufgefunden hat, auf unsere Systeme anzuwenden. Nach Wo. Ostwald (28; 29, S. 373) zeigt sich in einem System ein Maximum der Viskosität bei einem mittleren Dispersitätsgrad.

Unter den Kurventypen, die wir bei der Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität gefunden haben, kann man zwei Extremfälle unterscheiden: in einem Fall liegt das Viskositätsmaximum auf der Kurve der Lösung (Abb. 8 Zyklohexanon); in dem anderen Fall liegt das Viskositätsmaximum

über der Kurve, die die Viskosität der Lösung darstellt (z. B. Abb. 3).

Diese beiden Kurventypen finden wir unter den „viskosimetrischen Entmischungskurven" wieder, die schon seit langem bekannt sind (29, S. 217): den ersten Fall besonders schön bei Schwefelschmelzen (29, S. 218, Abb. 127), den zweiten Fall — bei welchem nach dem Maximum die Viskosität auch wieder steil abfällt — bei kritischen Flüssigkeitsgemischen (z. B. Phenol/Wasser und Buttersäure/Naphthalin (24, S. 86, Abb. 18).

Diese Analogie im Kurvenverlauf legt es nahe, nach einem inneren Zusammenhang zwischen den Erscheinungen an begrenzt mischbaren Flüssigkeitspaaren und unseren Mischungen aus Polyvinylchlorid und Lösungsmitteln zu suchen.

Nach den Anschauungen von M. H. Fischer (10, 11) stellen die lyophilen Kolloide ebenso wie zwei begrenzt mischbare Flüssigkeiten ein gegenseitig lösliches System dar. Auf unseren Fall angewandt bedeutet dies: Bei hoher Temperatur und geringer Konzentration löst sich Polyvinylchlorid im Lösungsmittel, und bei tiefer Temperatur und hoher Konzentration löst sich Lösungsmittel im festen Polyvinylchlorid.

Dazwischen befindet sich eine „Mischungslücke", in der beide Grenzzustände in kolloider Verteilung nebeneinander bestehen. [Komplexe oder Entmischungs-Dispersoide nach Wo. Ostwald (18, S. 18)]. Die Mischungslücke ist breit bei sehr begrenzter gegenseitiger Löslichkeit und wird schmaler bei hoher gegenseitiger Löslichkeit [Vgl. hierzu auch J. F. Ehlers (7)].[5])

Kühlen wir eine auf Temperaturen jenseits des Lösungspunktes erwärmte Lösung ab, so entmischt sich diese homogene Lösung, wenn wir in das Gebiet der „Mischungslücke" kommen, in die beiden Grenzzustände. Es entstehen nebeneinander ein an Lösungsmittel reicher Anteil — Polyvinylchlorid-Lösung — und ein an Polyvinylchlorid reicher Anteil — gequollenes Polyvinylchlorid (10, S. 7). Unter gewissen Bedingungen werden die Polyvinylchlorid-Teilchen, die aus einzelnen Makromolekülen oder auch aus Mizellen bestehen können, kohärent und bilden ein zusammenhängendes Fibrillarsystem aus, wodurch das ursprüngliche Sol zum Gel immobilisiert wird [Manegold (20)]. Beim Wiedererwärmen der Gele werden diese Vorgänge in umgekehrter Reihenfolge durchlaufen.

Beim Erwärmen von Polyvinylchlorid-Pulver in Lösungsmitteln tritt eine Homogenisierung der grobdispersen Suspension ein (29, S. 252). Ähnlich wie sich die Lösung beim Abkühlen in zwei Grenzzustände entmischt, so entstehen auch im Verlauf der Homogenisierung zwischendurch zwei Grenzzustände: Einerseits entsteht aus den Pulverteilchen durch Aufnahme von Lösungsmittel gequollenes Polyvinylchlorid; andererseits entsteht aus dem Lösungsmittel durch Aufnahme von Polyvinylchlorid-Mizellen oder Makromolekülen Polyvinylchlorid-Lösung. Je nach dem Lösungsmittel und nach der Art des Polyvinylchlorids ist an dem tatsächlichen Vorgang der eine oder der andere Grenzfall überwiegend beteiligt. Im Verlauf der Homogenisierung ändert sich bei Temperatursteigerung oder mit der Zeit also die Verteilungsfunktion der Teilchengröße: Es entstehen auf Kosten der gröberen gequollenen Polyvinylchlorid-Teilchen immer mehr höherdisperse Teilchen. Es läßt sich aber von vornherein keine Aussage darüber machen, ob am Ende der Homogenisierung das Polyvinylchlorid bis zu Mizellen oder weiter bis zu den einzelnen Makromolekülen dispergiert ist.

30. Beim Erwärmen erfolgt immer dann eine vollständige Homogenisierung, wenn die groben Teilchen der Suspension schließlich ganz zu hochdispersen Teilchen der Lösung umgewandelt werden. Wie können wir nun diese Zunahme des Dispersitätsgrades mit den von uns in Abhängigkeit von der Temperatur beobachteten Viskositätseffekten in Zusammenhang bringen?

Es ist aus Beobachtungen an Schwefelsolen, Milch, Bentonit- und Quarzsuspensionen bekannt, daß kleinere Teilchen bei diesen an sich gröberdispersen Systemen eine höhere Viskosität verursachen. Man befindet sich im gröberdispersen Gebiet auf dem ansteigenden Ast der allgemeinen Viskositäts-Dispersitätsgrad-Kurve, also Viskositätszunahme mit abnehmender Teilchengröße. Dem entspricht bei uns steiler Anstieg und positiver Temperaturkoeffizient der relativen Viskosität zu Anfang der Homogenisierung zwischen Abhebungspunkt und Viskositätsmaximum (Abschnitt 9, Abb. 3).

Bei weiterer Abnahme der Teilchengröße gelangt man aus dem gröberdispersen in das typisch

[5]) Eine quantitative Behandlung von Entmischungserscheinungen an Lösungen makromolekularer Stoffe ist in neuerer Zeit von verschiedenen Seiten versucht worden. Eine Anwendung auf die von uns betrachteten Systeme erscheint aussichtsreich; es ist hierbei zu beachten, daß Polyvinylchlorid teilweise „kristallin" ist. (A. Münster, Diskussionstagung Marburg/Lahn, 16./17. Mai 1950, Kolloid-Z. im Erscheinen, daselbst weitere Literatur).

kolloide Gebiet, in dem nun mit abnehmender Teilchengröße auch die Viskosität abnimmt. Dieser Fall ist gerade an linear-makromolekularen Stoffen besonders eingehend untersucht worden (Viskositätsgesetz von Staudinger). Bei mittlerem Dispersitätsgrad wird also ein charakteristisches Gebiet durchschritten, bei dem die Viskositätszunahme in Viskositätsabnahme übergeht. Dieses Gebiet ist durch experimentelle Untersuchungen bisher noch nicht ausführlich belegt worden. In unseren Versuchen entspricht diesem Gebiet: Viskositätsmaximum und anschließend negativer Temperaturkoeffizient der relativen Viskosität.

Entstehen aus den grobdispersen Pulverteilchen unmittelbar sehr hochdisperse Teilchen, wie sie sich in der homogenen Lösung finden, so geht die Viskositätszunahme nicht über die Viskosität dieser Lösung hinaus. Dementsprechend liegt das Viskositätsmaximum dann auf der Lösungskurve, und anschließend sinkt die relative Viskosität nur schwach ab (Abb. 8: Zyklohexanon).

Entstehen dagegen aus den Pulverteilchen zwischendurch Gelflocken von mittlerem Dispersitätsgrad, so steigt die Viskosität noch über die Viskosität der homogenen Lösung an; denn bei mittlerer Teilchengröße erreicht die Viskosität die höchsten Werte. In diesem Gebiet ist also ein großer Anteil von Teilchen vorhanden, die größer als die Teilchen in der Lösung jenseits des Lösungspunktes, jedoch kleiner als die Teilchen in der Suspension sind. Dementsprechend liegt das Viskositätsmaximum dann oberhalb der Lösungskurve.

Zerfallen die Gelflocken, wenn eine bestimmte Temperatur überschritten wird, in kleinere Teilchen, so sinkt die Viskosität schließlich bis auf die Viskosität der homogenen Lösung; denn mit abnehmender Teilchengröße nimmt auch die Viskosität ab, da wir uns auf dem abfallenden Ast der allgemeinen Viskosität-Dispersitätsgrad-Kurve befinden. Dementsprechend fällt die relative Viskosität zwischen Viskositätsmaximum und Lösungspunkt dann steil ab (Abschnitt 9, Abb. 3).

Zu Anfang der Homogenisierung, wenn noch ein großer Anteil grobdisperser Teilchen neben einem kleinen Anteil höherdisperser Teilchen vorhanden ist, ist sicher auch noch die Volumenvergrößerung der grobdispersen Teilchen durch Quellung und Zusammenballen dieser zu sekundären Gebilden, die groß gegenüber den Kapillardimensionen sind, in Betracht zu ziehen [v. Buzágh (4)]. Auf Grund unserer Messungen läßt sich nicht entscheiden, ob die Verschiebung der Verteilungsfunktion zu Gunsten der kleineren Teilchen oder ob die Quellung und das Zusammenballen der groben Teilchen in erster Linie die Ursache für den ersten Anstieg der relativen Viskosität mit der Temperatur ist.

31. Auch die Zeitabhängigkeit der Viskosität bei konstanter Temperatur läßt sich als Folge der mit einer Homogenisierung verbundenen Zustandsänderung der ursprünglichen Suspension verstehen. Hier treten in Abhängigkeit von der Zeit die gleichen Vorgänge ein, die wir im vorangehenden Abschnitt in Abhängigkeit von der Temperatur betrachtet haben.

Erst bei der zum Viskositätsmaximum gehörigen Temperatur wird eine Schwelle überschritten, jenseits der die Teilchen von mittlerem Dispersitätsgrad mit der Zeit in noch kleinere Teilchen zerfallen können. Dagegen sind im Bereich des Lösungspunktes schon nach ganz kurzer Zeit die Teilchen so weitgehend dispergiert, wie dies in dem jeweiligen Lösungsmittel möglich ist; demzufolge sind die Alterungseffekte gering, die Viskosität ändert sich mit der Zeit nur sehr wenig (Abb. 5).

32. Beim Abkühlen werden prinzipiell die gleichen Vorgänge wie beim Erwärmen, jedoch rückläufig, durchlaufen. Ein grundsätzlicher Unterschied besteht darin, daß wir beim Abkühlen von einer hochdispersen Lösung und nicht von einer grobdispersen Suspension ausgehen.

Die Kolloidteilchen dieser Lösung sind in innige Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel getreten, d. h. sie sind solvatisiert. Beim Abkühlen tritt nun die Entmischung in einen an Polyvinylchlorid konzentrierten und einen anderen an Lösungsmittel konzentrierten Anteil ein. Dieser Vorgang ist von einer Teilchenvergrößerung begleitet. Diese Teilchenvergrößerung beim Abkühlen ist eine langsame durch Diffusionsvorgänge beherrschte Reaktion [Doty (6)].

Waren die Teilchen weitgehend dispergiert, so können sie beim Abkühlen ein zusammenhängendes Fibrillarsystem ausbilden und damit das Gesamtsystem immobilisieren: es entsteht ein Gel [Manegold (20)]. Waren die Teilchen dagegen infolge mangelhafter Erwärmung nicht so weitgehend dispergiert, so vermögen sie kein zusammenhängendes Gelgerüst zu bilden und scheiden sich beim Abkühlen als grobdisperse dessolvatisierte Flocken ab: es entsteht ein Koagel (Abschnitt 24 und 27).

Durch die Ausscheidung der grobdispersen Flocken des Koagels wird die Viskosität vermindert (Abb. 10 und 11). Dies entspricht dem ansteigenden Ast der allgemeinen Viskositäts-Dispersitätsgrad-Kurve. Delorme (5, S. 81) hat ebenfalls eine derartige Viskositätsabnahme beim Übergang von höheren zu tieferen Temperaturen beobachtet.

Auch im Verlauf der Gelatinierung findet eine Teilchenvergrößerung statt. Es bilden sich hier aber, ehe das System als Ganzes zu einem Gel erstarrt, Teilchen von mittlerem Dispersitätsgrad, die im Gegensatz zu den gröberdispersen Teilchen des Koagels viskositätserhöhend wirken. [Vgl. z.B. den besonders ausgeprägten Anstieg der relativen Viskosität bei Trikresylphosphat (2%) und ED 659 (Abb. 7 und 8).]

Weiteres experimentelles Material über die Gelbildung der Polyvinylchloride wird in einer folgenden Arbeit gebracht werden.

H. Schluß

33. Wenn wir allgemein die Wechselwirkung von hochpolymeren Stoffen und Lösungsmitteln betrachten, so ergibt sich, daß mittlere gegenseitige Löslichkeit durchaus nicht allgemein verbreitet ist. Ja, man hat Stoffe wie das Polyvinylchlorid gerade wegen dieser besonderen Löslichkeitseigenschaften zunächst von der technischen Verwendung ausgeschlossen und ein Mischpolymerisat oder das nachchlorierte Produkt verarbeitet. Während sich z. B. Azetylzellulose und Kautschuk in den gebräuchlichen Lösungsmitteln bei gewöhnlicher Temperatur lösen und sich 10 ja 20proz. Lösungen herstellen lassen, die keinerlei Gelatinierungseffekte zeigen, gibt es andere Stoffe, die sich erst in der Wärme und nur in wenigen speziellen Lösungsmitteln lösen und dementsprechend entweder ausgeprägte Gelatinierung oder Koagulation zeigen. Zu diesen Stoffen gehören als typische Vertreter die Polyamide und Polyurethane, zu denen in neuester Zeit noch das Polyäthylen, das Polytetrafluoräthylen und das Polyvinylidenchlorid getreten sind. Es scheint daher lohnend, auch auf diese Stoffe mit speziellen Löslichkeitseigenschaften die in der vorliegenden Arbeit geschilderte Untersuchungsmethode auszudehnen.

J. Zusammenfassung

1. Die aus der Kolloidwissenschaft bekannten viskosimetrischen Methoden zur Untersuchung der Warmverkleisterung der Stärke werden verbessert und auf die Untersuchung der Quellung und Auflösung von Polyvinylchlorid-Pulver in Lösungsmitteln übertragen.

a) Es wird die Temperaturabhängigkeit der Viskosität von verdünnten Suspensionen von Polyvinylchlorid-Pulver (Igelit PCU-G) in einem Lösungsmittel (o-Dichlorbenzol) bei festgelegter gleichmäßiger Geschwindigkeit der Temperatursteigerung von 1°/min und anschließend beim Abkühlen gemessen. Außerdem wird die Temperaturabhängigkeit der Viskosität des reinen Lösungsmittels bestimmt (Konventionelle Methode).

Aus dem Kurvenverlauf können vier charakteristische Punkte bestimmt werden:

1. Der Abhebungspunkt (AP) 40° C, bei dem die relativen Viskositäten anzusteigen beginnen.

2. Der Quellungspunkt (QP) 65° C, als Schnittpunkt der geradlinigen Verlängerung eines flachen Kurvenastes mit der Tangente im Wendepunkt eines sich daran anschließenden steileren Kurvenastes.

3. Das dann folgende Viskositätsmaximum (V-Max) 91° C.

4. Der Lösungspunkt (LP) 105° C, von dem ab die Viskositäten beim weiteren Erwärmen und Abkühlen zusammenfallen und die relative Viskosität sich nur noch wenig mit der Temperatur ändert.

b) Um näheren Einblick in die Bedeutung dieser Punkte zu erhalten, wird die Zeitabhängigkeit der relativen Viskosität des gleichen Systems (Konzentration 1 g/100 $ml/_{LM}$) bei zwölf verschiedenen konstanten Temperaturen zwischen 20 und 112° C gemessen (Kinetische Methode).

Die nach drei Stunden erhaltenen Endwerte der relativen Viskosität ergeben in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen eine Kurve, die der nach der konventionellen Methode erhaltenen Kurve symbat ist. Bis zum Viskositätsmaximum ist die Kurve der Endwerte nach niedrigeren Temperaturen verschoben, doch können aus dem Kurvenverlauf die gleichen „Punkte" wie nach der konventionellen Methode ermittelt werden.

2. Mit der konventionellen Methode wird der Viskositätsverlauf bestimmt für Igelit PCU-G in fünf verschiedenen Lösungs- und Weichmachungsmitteln und für drei verschiedene Arten von Polyvinylchlorid in o-Dichlorbenzol.

Die Kurven gehören alle dem gleichen Typ an. Die Quellungspunkte für PCU-G in verschiedenen Lösungsmitteln können weit auseinander liegen. Für bestimmte Systeme fallen Viskositätsmaximum und Lösungspunkt zusammen. Alle Abkühlungskurven zeigen Ansteigen der relativen Viskosität mit fallender Temperatur.

3. Die Anwendung verschiedener Erwärmungs- und Abkühlungsprogramme bei der konventionellen Methode zeigt folgendes: Wird höchstens bis zum Viskositätsmaximum erwärmt und dann abgekühlt, so sinkt die Viskosität bei konstanter niederer Temperatur mit der Zeit (Koagulationseffekt). Wird nach Erreichen des Lösungspunktes abgekühlt, so steigt die Viskosität bei Raumtemperatur mit der Zeit (Gelatinierungseffekt). Diese Viskositätsänderungen lassen sich durch Erwärmen wieder rückgängig machen.

4. Bei Verfolgung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität wird an Systemen aus Polyvinylchlorid und Lösungsmitteln ein Maximum festgestellt. Viskositäts-Temperatur-Kurven mit Maximum sind bisher als „viskosimetrische Entmischungskurven" an begrenzt mischbaren Flüssigkeitspaaren beobachtet worden.

Nach den Anschauungen von M. H. Fischer stellen auch die lyophilen Kolloide solche begrenzt mischbaren — doch gegenseitig löslichen — Systeme dar. Quellung und Auflösung, Koagulation und Gelatinierung werden daher im Sinne dieser Anschauungen beschrieben. Diese Beschreibung wird dann mit den beobachteten Viskositätseffekten unter Anwendung der Viskosität-Dispersitätsgrad-Regel von Wo. Ostwald verknüpft.

Es sei mir gestattet, dem Direktor des Technisch-Chemischen Instituts, Herrn Professor Dr. H. H. Franck, für das mir bewiesene Wohlwollen meinen Dank auszusprechen.

Dem Elektrochemischen Kombinat Bitterfeld und den Märkischen Kabelwerken A.G. Berlin-Spandau schulde ich Dank für Informationen sowie für Produkte aus ihrem Betrieb.

Schrifttum:

1) R. Bappert und G. Wick, DRP 679897; zitiert in (40).
2) H. Berger, Kunststoffe **30,** 35 (1940).
3) W. Buchmann, Eigenschaften von Polyvinylchlorid-Kunststoff (München und Berlin 1944).
4) A. v. Buzàgh, Kolloid-Z. **44,** 157 (1928).
5) J. Delorme und R. Bluma, Ind. des Plastiques **2,** 80 (1944).
6) P. Doty, H. Wagner und S. Singer, J. Phys. Colloid. Chem. **51,** 32 (1947).
7) J. F. Ehlers, Chem. Techn. **1,** 138 (1949).
8) E. Escales, DRP 742329; zitiert in (15).
9) F. I. A. T. Final Report No. 1072 British Plastics **19,** 562 (1947).
10) M. H. Fischer und M. O. Hooker, Die lyophilen Kolloide (Dresden und Leipzig 1935).
11) M. H. Fischer und M. O. Hooker, Kolloid-Z. **47,** 193 (1929).
12) H. Freundlich, Kapillarchemie (Leipzig 1923).
13) H. Fromm, Kolloid-Z. **102,** 86 (1943).
14) W. Hückel, Theoret. Grundlagen d. organ. Chem. (Leipzig 1948).
15) F. Kainer, Kunststoffe **38,** 163 (1948).
16) H. E. Krüger und W. Broser, J. makromolek. Chem. (3) **1,** 225 (1943).
17) A. Küntzel und K. Doehner, Kolloid-Z. **86,** 124; **86,** 130; **86,** 254 (1939).
18) A. Kuhn, Kolloidchem. Taschenbuch (Leipzig 1948).
19) Th. Lieser, Kolloid-Z. **98,** 142 (1942).
20) E. Manegold, Kolloid-Z. **96,** 186 (1941).
21) K. H. Meyer und H. Mark, Hochpolymere Chemie (Leipzig 1940).
22) W. L. H. Moll, Kolloid-Z. **85,** 335 (1938); Kolloid-Beih. **49,** 1 (1939).
23) P. Nowak, Kunststoffe **33,** 297 (1943).
24) Wo. Ostwald, Welt d. vernachl. Dimensionen (Dresden und Leipzig 1944).
25) Wo. Ostwald, Kl. Praktikum d. Kolloidchem. (Dresden und Leipzig 1943).
26) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **12,** 318 (1913); **25,** 44 (1920).
27) Wo. Ostwald und G. Frenkel, Kolloid-Z. **43,** 296 (1927).
28) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **106,** 1 (1944).
29) W. Philippoff, Viskosität der Kolloide (Dresden und Leipzig 1942).
30) W. Philippoff, Z. Naturforsch. **3b,** 151 (1948).
31) S. Rogowin und L. Zaplina, Colloid J. (russ.) **7,** 171 (1941); Chem. Zbl. **1941 II,** 3000.
32) H. Saechtling, Kunststoffe **33,** 127 (1943).
33) W. Seck und G. Fischer, Kolloid-Z. **93,** 207 (1940).
34) H. Staudinger und I. Schneiders, Liebigs Ann. Chem. **541,** 151 (1939).
35) H. Staudinger, Makromol. Chem. **1,** 7 (1947).
36) S. Tsuda, Kolloid-Z. **47,** 28 (1929).
37) G. Wick, DRP 681026; zitiert in (15).
38) G. Wick und J. Grassel, Kunststoffe **32,** 327 (1942).
39) G. Wick und A. Iloff, Kunststoffe **32,** 137 (1942).
40) G. Wick und K. Kainz, Kunststoffe **33,** 65 (1943).
41) E. Wiegel, Kolloid-Z. **62,** 310 (1933).

Aus dem Laboratorium für Kunststoffe des Techn.-Chem. Instituts der Techn. Universität Berlin-Charlottenburg

Gelbildung der Polyvinylchloride[1])

Von Johann F. Ehlers und Klaus R. Goldstein

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 8 April 1950)

A. Einleitung

Das System Polyvinylchlorid-Lösungsmittel kann auf zwei Arten Gele (= Gallerten) bilden: Durch Quellung der festen Polyvinylchloridteilchen im Lösungsmittel, wobei durch Flüssigkeitsaufnahme unter Volumenvergrößerung ein zusammenhängendes Gelgerüst entsteht, und durch Gelatinierung der kolloiden Lösung, wobei die Flüssigkeit durch Ausbildung eines zusammenhängenden Gelgerüsts immobilisiert wird [Wo. Ostwald (14), E. Manegold (12)].

Die Quellung findet nur innerhalb eines bestimmten Temperaturgebietes statt. Es gibt eine untere Temperatur, unterhalb welcher noch keine Volumenvergrößerung stattfindet. Es gibt jedoch auch eine obere Temperatur, nach deren Überschreiten die Volumenvergrößerung so stark wird, daß die Formbeständigkeit des quellenden Körpers verloren geht: die begrenzte Quellung geht dann in eine unbegrenzte Quellung über. Aus dem Gel entsteht so ein Sol.[2])

Mit diesen Begriffen lassen sich die Vorgänge beim Erwärmen von Polyvinylchlorid-Pulver in Lösungsmitteln wie folgt beschreiben: Beim Vermischen der Flüssigkeit mit dem Pulver bildet sich eine grobdisperse Suspension. Die einzelnen Körner des Pulvers sind unter dem Mikroskop deutlich erkennbar (Korngröße 10 ... 100 μ) (1). Eine mikroskopische Untersuchung des Quellungsvorgangs, wie ihn Hess und Rabinowitsch (9) bei Stärke vorgenommen

[1]) Dr.-Ing. Dissertation Klaus R. Goldstein, Techn. Univ. (Berlin-Charlottenburg 1950).

[2]) Vgl. hierzu auch Tagung Marburg/Lahn 16./17. Mai 1950, Diskussionsbemerkung von K. R. Goldstein zum Referat von A. Münster (Kolloid-Z. im Erscheinen).

haben, könnte vielleicht auch bei Polyvinylchlorid weitere Einblicke in das Geschehen vermitteln. Jedenfalls kann man sich auch die Vorgänge in einer verdünnten Suspension von Polyvinylchlorid-Pulver nicht anders vorstellen, als daß beim Erwärmen jedes einzelne Pulverteilchen zu einer Gelflocke aufquillt. Da bei der Quellung auch immer ein Anteil des quellenden Körpers in das Quellungsmittel übergeht, sind diese Gelteilchen in einer Lösung von Polyvinylchlorid suspendiert. Bei weiterer Temperatursteigerung wird die Erweichungstemperatur der Gelteilchen erreicht, so daß ihre Formbeständigkeit verloren geht und sich schließlich eine homogene Lösung von Polyvinylchlorid bildet. Dieses Sol erstarrt beim Abkühlen zu einem Gel. Diesen durch Temperaturerniedrigung bewirkten Sol-Gel-Übergang bezeichnet man als Gelatinierung im engeren Sinne [Wo. Ostwald (13, S. 81), E. Manegold (12, S. 191)]. Der Gelatinierungsvorgang ist beim Polyvinylchlorid reversibel, beim Erwärmen erweichen die Gele wieder und bilden das Sol zurück.

B. Aufgabenstellung

In einer vorangehenden Arbeit[3]) wurde die Quellung und Auflösung von Polyvinylchlorid-Pulver untersucht. Beim Abkühlen der bei höherer Temperatur erhaltenen verdünnten Lösungen wurde bei den Konzentrationen 1,5 und 2% eine ausgeprägte Zunahme der relativen Viskosität mit abnehmender Temperatur beobachtet, die auf Gelbildung zurückgeführt wurde. In der vorliegenden Arbeit werden nun die Meßgrößen der Gelatinierung in Abhängigkeit von der Konzentration verfolgt. Es ergibt sich damit ein Übergang zu den hochkonzentrierten Systemen, wie sie in der Technik als weichgemachtes Polyvinylchlorid verwendet werden.

C. Bisherige Arbeiten über Gelbildung der Polyvinylchloride

Bereits Flumiani (6, 7, 8) hat erkannt, daß sich in den von ihm untersuchten Lösungsmitteln beim Erwärmen auf 150° C klare durchsichtige Lösungen bilden, die beim Abkühlen zu einem Gel erstarren. Den Gelatinierungsvorgang hat er mit dem Ultramikroskop verfolgt. Weiter stellte er fest, daß die Viskosität von verdünnten Lösungen beim Altern infolge von Gelatinierungseffekten zunimmt (8). Dies bestätigte später Delorme (3), der das Gelbildungsvermögen 5 proz. Lösungen untersuchte. Die Lösungen zeigen Sol-Thixotropie [Wo. Ostwald (15, S. 318)], das heißt, die Viskosität wird durch mechanische Beanspruchung herabgesetzt. In einigen Lösungsmitteln bestimmte Delorme auch die Abhängigkeit der Gelatinierungszeit von der Konzentration.

D. Kennzeichnung der Gelbildung durch Meßgrößen

I. Methodik

Die Kolloidwissenschaft hat die Gele durch folgende Meßgrößen gekennzeichnet (10, S. 345, 13, S. 81):

a) Erstarrungs- und Erweichungstemperaturen

Zur Bestimmung der Erstarrungstemperatur werden eine Reihe von Reagenzgläsern, die verschieden konzentrierte Sole enthalten, von einer hohen Temperatur, bei welcher der Inhalt in allen Gläsern flüssig ist, mit gleichmäßiger Geschwindigkeit der Temperaturerniedrigung (z. B. 1°/min) abgekühlt, und die Temperatur notiert, bei welcher der Inhalt beim Umdrehen eben nicht mehr aus dem Glas herausfließt.

Ebenso werden zur Bestimmung der Erweichungstemperatur die Reagenzgläser von einer bestimmten niedrigen Temperatur, z. B. Zimmertemperatur, bei welcher der Inhalt in allen Gläsern fest ist, mit gleichmäßiger Geschwindigkeit der Temperaturerhöhung erwärmt, und die Temperatur notiert, bei welcher der Inhalt beim Umdrehen eben auszufließen beginnt.

Die Erweichungstemperatur beim Erwärmen ist meist höher als die Erstarrungstemperatur beim Abkühlen; beide Temperaturen werden in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration dargestellt.

Da die Erweichungstemperatur definitionsgemäß die Temperatur ist, bei der das Gel zu fließen beginnt, ist sie identisch mit der Fließtemperatur nach Überreiter (17).

b) Gelatinierungszeit

Die Gelatinierungszeit kann ebenfalls nach der unter a) beschriebenen Reagenzglasmethode bestimmt werden. Hierzu werden die Reagenzgläser von einer hohen Temperatur, bei welcher der Inhalt aller Gläser flüssig ist, rasch auf die konstant zu haltende Versuchstemperatur abgekühlt, und die Zeit notiert, bei welcher der Inhalt eben nicht mehr ausfließt. Diese Zeit wird in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration dargestellt.

II. Kennzeichnung der Gelbildung von Polyvinylchlorid in einem Weichmachungs- und einem Lösungsmittel

[3]) Ehlers, J. F. und K. R. Goldstein, Kolloid-Z. **118**, 137 (1950).

a) Igelit PCU-G in Trikresylphosphat

α Erstarrungs- und Erweichungstemperatur

Versuch 1: Es wurden acht verschieden konzentrierte Suspensionen von Igelit PCU-G in Trikresylphosphat hergestellt und gleiche Mengen in Reagenzgläser eingefüllt (c_m = 1,0, 1,5, 2, 3, 4, 6, 8, 12%). Nach ½ h Erwärmen auf 160...170° C war das Pulver bei allen Konzentrationen verschwunden, und es hatten sich durchsichtige braune Lösungen gebildet. Beim Abkühlen um 1°/min wurde die Erstarrungstemperatur bestimmt. Am nächsten Tage war die 1,0 und 1,5 proz. Lösung noch flüssig, alle anderen fest. Sie wurden um 1°/min erwärmt und die Erweichungstemperatur bestimmt. Die Bestimmung der Erweichungstemperatur wurde mit neu angesetzten Suspensionen noch ein zweites Mal wiederholt.

Die erhaltenen Ergebnisse wurden in Abb. 1 dargestellt.

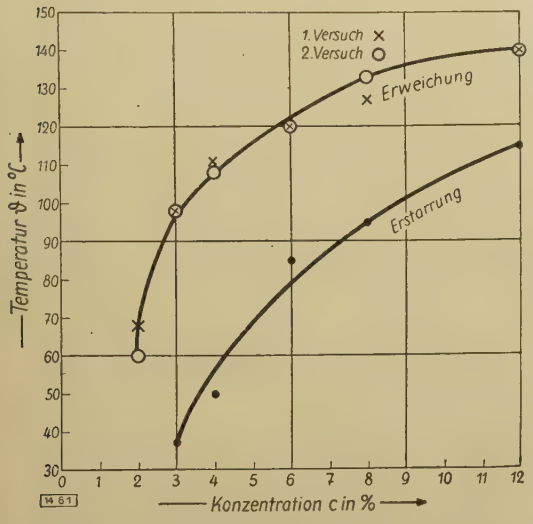

Abb. 1 Polyvinylchlorid (Igelit PCU-G) in Trikresylphosphat Abhängigkeit der Erstarrungs- und der Erweichungstemperatur von der Konzentration beim Abkühlen bzw. beim Erwärmen um 1°/min Versuch 1

Wie bei den meisten übrigen Gelen liegen die Erweichungstemperaturen über den Erstarrungstemperaturen. Mit zunehmender Konzentration geht der zunächst sehr steile Anstieg der Kurve der Erweichungspunkte bei ungefähr 6% in einen mehr geradlinigen, weniger steilen Anstieg über. Bei 12% beträgt die Erweichungstemperatur 140° C, sie fällt fast genau mit dem Lösungspunkt zusammen, der nach der konventionellen viskosimetrischen Methode an 1 ... 2proz. Lösungen zu 137° C bestimmt wurde.[4])

β Gelatinierungszeit bei 18 und 95° C

Versuch 2: Es wurden die gleichen Proben, wie sie zur Bestimmung der Erweichungstemperatur im vorangehenden Versuch 1 benutzt worden waren, verwandt. Nachdem sämtliche

[4]) Ehlers, J.F. u. K.R. Goldstein, l.c. unter [3]) Versuch 5, Abb. 7.

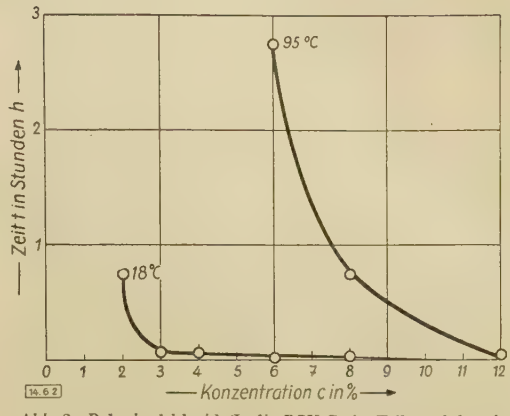

Abb. 2 Polyvinylchlorid (Igelit PCU-G) in Trikresylphosphat Abhängigkeit der Gelatinierungszeit von der Konzentration bei zwei verschiedenen konstanten Temperaturen. Versuch 2

Proben durch ½ h Erwärmen auf 160...170° C verflüssigt worden waren, wurde mit kaltem Wasser auf 18° C, bei einem zweiten Versuch mit kochendem Wasser auf 95° C abgekühlt, und die Gelatinierungszeit bei diesen konstanten Temperaturen bestimmt.

Die erhaltenen Ergebnisse wurden in Abb. 2 dargestellt.

Die 1 und 1,5proz. Lösung waren auch nach Monaten noch flüssig. Die 2proz. Lösung war bei Zimmertemperatur nach ¾ h so zäh, daß sie nicht mehr freiwillig aus dem Reagenzglas herausfloß; hingegen blieb eine 2proz. Lösung, an der fortlaufend die Durchlaufzeiten bestimmt wurden, flüssig.[5]) Das liegt daran, daß durch das dauernde Bewegen bei der Messung die Erstarrung der Lösung zu einem Gel gestört wird (Solthixotropie vgl. Abschnitt C).

b) Igelit PCU-G in o-Dichlorbenzol

α Erstarrungs- und Erweichungstemperatur

Versuch 3: Ausführung entsprechend Versuch 1. Igelit PCU-G in o-Dichlorbenzol (c_m = 2, 3, 6, 8, 12 %). Nach ½ h Erwärmen auf 120° C war das Pulver bei allen Konzentrationen verschwunden, und es hatten sich durchsichtige Lösungen gebildet. Beim Abkühlen um 1°/min wurden die Erstarrungstemperaturen bestimmt. Die 2 und die 3 proz. Lösung waren bei 20° C noch flüssig, wurden aber nach einiger Zeit fest.

Die erhaltenen Ergebnisse wurden in Abb. 3 dargestellt.

Bei 12% beträgt die Erweichungstemperatur 100° C, sie fällt fast genau mit dem Lösungspunkt zusammen, der nach der konventionellen viskosimetrischen Methode an der 2proz. Lösung zu 105° C bestimmt wurde.[6])

[5]) Ehlers, J.F. u. K.R. Goldstein, l.c. Versuch 14, Abb. 12.

[6]) Ehlers, J.F. u. K.R. Goldstein, l.c. Versuch 2, Abb. 3 und 4.

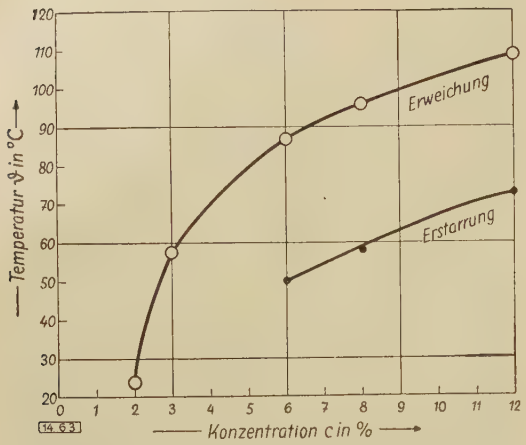

Abb. 3 Polyvinylchlorid (Igelit PCU-G) in o-Dichlorbenzol Abhängigkeit der Erstarrungs- und Erweichungstemperatur von der Konzentration beim Abkühlen bzw. beim Erwärmen um 1°/min Versuch 3

β Gelatinierungszeit bei 20° C

Versuch 4: An den gleichen Proben, an denen die Erweichungstemperatur ermittelt worden war, wurden ganz entsprechend wie bei Versuch 2 die Gelatinierungszeiten bestimmt. Diese sind nur wenig höher als bei Trikresylphosphat. Die erhaltenen Ergebnisse waren:

2	3	6	8	12%
75	6	5	4	3 min

III. Gele aus Naturstoffen und aus Polyvinylchlorid

Vergleicht man unsere an Polyvinylchlorid erhaltenen Ergebnisse mit den Ergebnissen, die andere Forscher vor zwanzig Jahren an Naturstoffen und ihren Derivaten erhalten haben, so ergibt sich ein vollständig übereinstimmendes Bild. Es wurden damals z. B. Azetylzellulose in Benzylalkohol von Mardles, Agar und Gelatine in Wasser von Tsuda untersucht (15, S. 257; 16). Bei allen diesen Gelen liegt die Erweichungstemperatur oberhalb der Erstarrungstemperatur. Von einer bestimmten Konzentration ab geht der zunächst sehr steile Anstieg in einen mehr flachen und geradlinigen Ast über. Das Gebiet, in dem dieser Übergang stattfindet, liegt für Agar bei 5%, für Gelatine bei 10%, für Igelit PCU in o-Dichlorbenzol und Trikresylphosphat bei 6%.

Tsuda wies darauf hin, daß sich die Erweichungstemperatur für Gelatine und Agar mit steigender Konzentration einer „kritischen Temperatur" nähert, d. h. die Kurve der Erweichungspunkte verläuft mit zunehmender Konzentration immer flacher. Oberhalb einer ausgezeichneten Temperatur sind bei keiner Konzentration Gele beständig und in verdünnten Lösungen verschwinden oberhalb dieser Temperatur Strukturviskosität und Alterung. Tsuda faßt diese „kritische Temperatur" als kritische Entmischungstemperatur auf, wie man sie z. B. bei Phenol-Wasser-Systemen kennt.

Unsere Versuche zeigen, daß die Erweichungstemperaturen für die 12proz. Polyvinylchlorid-Gele annähernd mit den Lösungspunkten in den entsprechenden Lösungsmitteln übereinstimmen. Diese Übereinstimmung läßt sich folgendermaßen deuten: Beim Lösungspunkt tritt eine vollständige Homogenisierung [Philippoff (15, S. 252)] der ursprünglich vorhandenen Suspension ein dadurch, daß die Erweichungstemperatur der aus den Pulverteilchen entstehenden Gelteilchen erreicht ist (vgl. Abschnitt A).

E. Konzentrierte Systeme aus Polyvinylchlorid und Lösungsmitteln

Die Gelbildung beim Abkühlen von verdünnten Lösungen kommt dadurch zustande, daß sich die Lösung in einen an Lösungsmittel konzentrierten Anteil und einen an Polyvinylchlorid konzentrierten Anteil entmischt. Beide Anteile entstehen dabei in kolloider Verteilung nebeneinander. [M. H. Fischer (5, S. 6 u. 7), vgl. hierzu auch J. F. Ehlers (11, Tafel 1).][7]) Unterhalb einer bestimmten Temperatur kann der an Polyvinylchlorid konzentrierte Anteil, der aus den solvatisierten Fadenmolekülen besteht, ein zusammenhängendes Fibrillarsystem ausbilden und damit das Gesamtsystem zum Gel immobilisieren.[7])

Die gleichen Zustände wie beim Abkühlen werden auch bei Konzentrationserhöhung durchlaufen (5). Die Grenzzustände sind auch hier eine Lösung von Polyvinylchlorid in Lösungsmittel auf der verdünnten Seite und eine Lösung von Lösungsmittel in Polyvinylchlorid auf der konzentrierten Seite.

Betrachten wir die Verhältnisse am Beispiel des Systems Igelit-PCU-Trikresylphosphat (Abschnitt D II a), so sehen wir, daß von der Gewichtskonzentration 2% ab die räumliche Konzentration des solvatisierten Polyvinylchlorids bereits so hoch geworden ist, daß sich die gequollenen Polyvinylchloridteilchen gegenseitig berühren und ein zusammenhängendes Fibrillarsystem ausbilden können, das zur Gelbildung führt. Daneben ist aber auch noch eine verdünnte Polyvinylchlorid-Lösung vorhanden. „Die Tatsache, daß mehr Lösungsmittel in dem

[7]) E. Manegold, Grundriß der Kolloidkunde (Dresden und Leipzig 1949), S. 53 u. 64.

diskutierten Gebiet vorhanden ist, als von dem solvatisierbaren Anteil (Polyvinylchlorid) aufgenommen (oder „gelöst" oder „gebunden") werden kann, erlaubt es einem Teil des solvatisierten Anteils (gequollenes Polyvinylchlorid), sich in diesem Lösungsmittelüberschuß zu lösen. In diesem Verhältnis tritt „verdünnte Lösung" (Polyvinylchlorid-Lösung) in dem Gesamtsystem in Erscheinung [M. H. Fischer (5, S. 159)]. Über 30% Polyvinylchloridgehalt ist alles Trikresylphosphat als Solvathülle „gebunden" [Dielektrische Messungen von Würstlin (19)]. Von dieser Konzentration ab ist also überhaupt keine verdünnte Lösung im Gesamtsystem mehr vorhanden, wir haben nur noch eine Lösung von Weichmacher in Polyvinylchlorid vor uns. Um sichere experimentell begründete Vorstellungen über die Kolloidstruktur dieser „Lösungen umgekehrter Art" (zwischen 30 und 100%) entwickeln zu können, muß man mehrere Eigenschaften in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration messen.

Am Polyvinylchlorid sind bisher nur die dielektrischen Eigenschaften über den ganzen Konzentrationsbereich verfolgt worden [Würstlin (19)]. Birnthaler (2) hat Volumeneffekte in Abhängigkeit von der Konzentration gemessen, aber leider nur im konzentrierten Gebiet, so daß der Anschluß an das verdünnte Gebiet nicht hergestellt ist. Die experimentellen Ergebnisse von Birnthaler hat Ehlers (4) diskutiert und für das Gebiet zwischen 50 und 100 % Polivinylchlorid-Gehalt Vorstellungen über die übermolekulare Konstitution dieser Systeme entwickelt. Leilich (11) hat vorgeschlagen mit Hilfe des Konsistometers nach Höppler auch die Messungen der Viskosität oder einer mit ihr in Beziehung stehenden mechanischen Größe bis in das konzentrierte Gebiet vorzutragen, ohne daß unseres Wissens derartige Versuchsergebnisse nachher veröffentlicht worden sind.

F. H. Müller[8]) hat am System Polystyrol/Butylphthalat durch Messung der Temperaturdispersion des Elastizitätsmoduls gezeigt, daß auch mit dieser Methode prinzipiell die Möglichkeit besteht, die Konzentration zu bestimmen, oberhalb welcher aller Weichmacher als Solvathülle gebunden ist. Zur Beschreibung des mechanischen Verhaltens der Gele werden daher in Zukunft auch Untersuchungen über die elastische Dispersion in Abhängigkeit von der Konzentration herangezogen werden müssen.

[8]) Kolloid-Z. **114**, 11 (1949), Abb. 15.

Zusammenfassung:

1. Die aus der Kolloidwissenschaft bekannten Methoden zur Kennzeichnung der Gelbildung werden auf Polyvinylchlorid angewandt.

Die Erstarrungs- und Erweichungstemperaturen sowie die Gelatinierungszeit von Gelen aus Igelit PCU-G in Trikresylphosphat und in o-Dichlorbenzol werden für 1... 12 % bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen das gleiche Bild, wie man es von den Gelen anderer Stoffe her kennt.

2. Die in verdünnten Systemen in Abhängigkeit von der Temperatur beobachteten Zustandsänderungen sind auch in Abhängigkeit von der Konzentration gegeben.

Die Gelbildung, die in einer Reihe von Lösungsmitteln von der Konzentration 2 % ab erfolgt, wird als Folge eines konzentrationsabhängigen Entmischungsvorgangs beschrieben, der zur Ausbildung eines zusammenhängenden Fibrillarsystems führt.

Literaturverzeichnis

1) R. Bappert und G. Wick, DRP 679897; zit. in (18).
2) W. Birnthaler, Kunststoffe **38**, 11 (1948).
3) J. Delorme, Ind. des Plastiques **4**, 225 (1948).
4) J. F. Ehlers, Chem. Techn. **1**, 138 (1949).
5) M. H. Fischer und M. O. Hooker, Die lyophilen Kolloide (Dresden und Leipzig 1935).
6) G. Flumiani, Z. Elektrochem. **32**, 221 (1926); Chem. Zbl. **1926 II**, 718.
7) G. Flumiani Kolloid-Z. **45**, 152 (1928).
8) G. Flumiani Rad. jugoslav. Akad. Znanosti Umjetnosti **236**, 222 (1937); Chem. Zbl. **1938 I**, 549.
9) K. Hess und B. Rabinowitsch, Kolloid-Z. **64**, 257 (1933).
10) A. Kuhn, Kolloidchem. Taschenbuch (Leipzig 1948).
11) K. Leilich, Kolloid-Z. **99**, 107 (1942).
12) E. Manegold, Kolloid-Z. **96**, 186 (1941).
13) Wo. Ostwald, Kl. Praktikum d. Kolloidchem. (Dresden und Leipzig 1943).
14) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **46**, 248 (1928).
15) W. Philippoff, Viskosität der Kolloide (Dresden und Leipzig 1942).
16) S. Tsuda, Kolloid-Z. **47**, 28 (1929).
17) K. Überreiter, Angew. Chem. **53**, 247 (1940); Kolloid-Z. **102**, 272 (1943).
18) G. Wick und K. Kainz, Kunststoffe **33**, 65 (1943).
19) F. Würstlin, Kolloid-Z. **105**, 9 (1943); **113**, 18 (1949).

Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülbau

Zur molekular-kinetischen Auffassung der Flüssigkeiten; Teil II

Von K. Altenburg (Leipzig)

(Eingegangen am 28. Juli 1950)

Einleitung

In einer kürzlich erschienenen Arbeit (1) (in Zukunft mit I. bezeichnet), war ein Flüssigkeitsmodell durchgerechnet worden, das von folgenden drei Voraussetzungen ausging:

1. Die Moleküle sind in einer Flüssigkeit angeordnet wie die Atome eines flächenzentrisch-kubischen Gitters.

2. Zwischen den Molekülen wirken anziehende Kräfte, deren Potential mit der 6. Potenz des Abstandes r abnimmt.

$$K_1 = -\frac{a}{r^7} \tag{1}$$

3. Zwischen den Molekülen wirken abstoßende Kräfte, deren Potential mit der 12. Potenz des Abstandes abnimmt.

$$K_2 = \frac{\beta}{r^{13}} \tag{2}$$

Ausgehend von diesen Voraussetzungen war es ohne weitere Annahmen möglich, Oberflächenspannung, Verdampfungswärme, Schallgeschwindigkeit, Wärmeausdehnungskoeffizient und die Wärmeleitfähigkeit, sowie die Temperaturabhängigkeit dieser Größen quantitativ zu berechnen und eine Zustandsgleichung für niedrige Drucke aufzustellen, sowie das Wesen des Parachors zu deuten. Als wesentliche Größe hatte sich hierbei der Koeffizient der zwischenmolekularen anziehenden Kräfte a ergeben. Die Größe a, die für jedes Molekül charakteristisch ist, war bei den in I. durchgeführten Rechnungen aus den verschiedenen makrophysikalischen Größen berechnet worden, und es hatte sich ergeben, daß man stets annähernd gleiche Werte für a erhält. Die nach verschiedenen Methoden berechneten Werte schwanken bei vielen Substanzen um weniger als $\pm 4\%$.

Im folgenden soll nun gezeigt werden, daß es möglich ist, im Anschluß an die quantenmechanischen Rechnungen von London (2) die Konstante a halbempirisch aus den optischen und elektrischen Daten der Moleküle zu berechnen.

Theoretischer Teil

Auf Grund der Rechnungen von London (l. c.) ergibt sich die Wechselwirkungsenergie E zweier Moleküle als Funktion des Abstandes in zweiter Näherung zu

$$E(r) = -\frac{3}{4\pi}\frac{h}{r^6}\left(\frac{e^2}{m}\right)^2 \sum_{j\neq 0}\sum_{k\neq 0}\frac{f_{j0}\, f_{k0}}{\omega_{j0}\,\omega_{k0}\,(\omega_{j0}+\omega_{k0})} \tag{3}$$

Hierbei ist h das Plancksche Wirkungsquantum, e die Ladung und m die Masse eines Elektrons. Die Größen f_{j0} und f_{k0} sind die fiktiven Oszillatorenstärken, die zu der Übergangsfrequenz ω_{j0} bzw. ω_{k0} vom Grundzustand 0 in einem angeregten Zustand j bzw. k gehören. Eine Prüfung dieser Formel ist nicht ohne weiteres möglich, da die Oszillatorenstärken und die Übergangsfrequenzen im allgemeinen nicht bekannt sind.

Ist, wie es z. B. bei Edelgasen der Fall ist, praktisch nur ein Übergang, der mit der Gesamtenergie des Valenzelektrons bzw. mit dessen Ionisierungsarbeit A_j/L identifiziert werden kann, für die Polarisierbarkeit maßgebend, so erhält man für die Wechselwirkungsenergie

$$E = -\frac{3}{4}\frac{\bar{a}^2}{r^6}\frac{A_j}{L} \tag{4}$$

($\bar{a}$ = mittlere Polarisierbarkeit).

Diese Gleichung ist für einige Doppelmoleküle von London (l. c.) nachgeprüft und mit den experimentellen Ergebnissen in Übereinstimmung gefunden worden. Für komplizierte organische Moleküle, für welche die in I. durchgeführten Betrachtungen im wesentlichen gelten, ist diese Formel nicht anwendbar, da hier die Voraussetzungen nicht erfüllt sind, und da ferner die Ionisierungsarbeit im allgemeinen nicht bekannt ist.

Einen halbempirischen Weg zur Ableitung der Zusammenhänge zwischen optischen und elektrischen Daten und den zwischenmolekularen Kräften für beliebige organische Moleküle bietet eine von London (l. c.) gegebene modellmäßige Ableitung. Wir betrachten hierzu die in Wechselwirkung tretenden Moleküle als virtuelle Oszillatoren mit den Eigenfrequenzen ν_0 (in unendlich großem Abstand). Verkleinert man den Abstand der Oszillatoren, so entsteht eine Kopplung, die eine Verstimmung der Eigenfrequenz bewirkt, die mit einer Energieänderung verbunden ist. Die Energiedifferenz ergibt die Wechselwirkungsenergie. Zur Berechnung der Verstimmung geht man von der speziellen Annahme aus, daß der einzelne virtuelle Oszillator eine Nullpunkts-Schwingung ausführt, deren Energie $3\cdot\frac{1}{2}\cdot h\cdot\nu_0$ ist. Die Berechnung der 6 verstimmten Frequenzen (3 Freiheitsgrade und damit 3 Frequenzen pro Oszillator) ergibt

$$\begin{aligned}
\nu_x^+ = \nu_y^+ &= \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{e^2}{\bar{a}\,M_r}}\cdot\sqrt{1+\frac{\bar{a}}{r^3}};\\
\nu_z^+ &= \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{e^2}{\bar{a}\,M_r}}\cdot\sqrt{1-2\frac{\bar{a}}{r^3}};\\
\nu_x^- = \nu_y^- &= \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{e^2}{\bar{a}\,M_r}}\cdot\sqrt{1-\frac{\bar{a}}{r^3}};\\
\nu_z^- &= \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{e^2}{\bar{a}\,M_r}}\cdot\sqrt{1+2\frac{\bar{a}}{r^3}}
\end{aligned} \tag{5}$$

(M_r ist die reduzierte Masse des virtuellen Dipols). Für die Eigenfrequenz ν_0 des isolierten Dipols erhält man

$$\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{e^2}{\bar{a}\,M_r}} = \nu_0 \qquad (6)$$

Die Gesamtenergie des gekoppelten Oszillatorenpaares ergibt sich zu

$$E = h\nu_x^+ + h\nu_x^- + \frac{1}{2}h\nu_z^+ + \frac{1}{2}h\nu_z^- \qquad (7)$$

Durch Entwicklung nach Potenzen von $\frac{\bar{a}}{r^3}$ folgt näherungsweise

$$E = 3h\nu_0 - 6\frac{h\nu_0}{8}\cdot\frac{\bar{a}^2}{r^6} \qquad (8)$$

Die Energie der getrennten Dipole ist $3h\nu_0$. Damit wird die Wechselwirkungsenergie E_w näherungsweise

$$|E_w| = \frac{3}{4}h\nu_0\frac{\bar{a}^2}{r^6} \qquad (9)$$

Aus der in I. benutzten Modellvorstellung ergibt sich, unter den gleichen Vernachlässigungen wie dort, die Wechselwirkungsenergie zweier gleicher Moleküle zu

$$E_w = \int K_1\,dr = \int -\frac{a}{r^7}\,dr = \frac{1}{6}\frac{a}{r^6} \qquad (10)$$

Aus den beiden letzten Gleichungen folgt

$$a = \frac{9}{2}h\nu_0\bar{a}^2 \qquad (11)$$

oder nach Einführung der Werte für die Eigenfrequenz des isolierten Dipols

$$a = \frac{9}{4\pi}h\sqrt{\frac{e^2}{\bar{a}\,M_r}}\,\bar{a}^2 \qquad (12)$$

Auf der rechten Seite dieser Gleichung sind alle Größen bekannt, bzw. leicht experimentell bestimmbar, bis auf die Ladung und die reduzierte Masse des virtuellen Dipols. Für die zwischenmolekularen Kräfte sind bei organischen Molekülen offenbar mehrere Elektronen verantwortlich; im wesentlichen wohl die Elektronen der äußeren Elektronenschale. Die inneren Elektronen werden durch die äußeren weitgehend abgeschirmt. Welcher Bruchteil der Gesamtelektronenzahl für die zwischenmolekularen Kräfte verantwortlich ist, läßt sich nicht ohne weiteres sagen, und es ist deshalb zweckmäßig, zunächst umgekehrt vorzugehen und aus den experimentell gewonnenen Werten von a die für die zwischenmolekularen Kräfte maßgebende Elektronenzahl („effektive Elektronenzahl") zu bestimmen.

Ehe diese Rechnung für einige Beispiele durchgeführt wird, noch eine Bemerkung über die Berechnung der reduzierten Masse und die Polarisierbarkeit. Für die reduzierte Masse eines Dipols gilt

$$\frac{1}{M_r} = \frac{1}{m} + \frac{1}{M} = \frac{1}{m}\left(1 + \frac{m}{M}\right) \qquad (13)$$

(m = Masse der Elektronen, M = Masse des Kerns). Da $m \ll M$ ist, ist die reduzierte Masse praktisch gleich der Masse der Elektronen.

Für die Polarisierbarkeit ist an sich der auf die Frequenz Null extrapolierte Wert zu benutzen. Es ist zwar möglich, wie K. L. Wolf und O. Fuchs (3) gezeigt haben, diesen Wert aus der Polarisierbarkeit im Sichtbaren zu berechnen. Da die Unterschiede der Polarisierbarkeit bei der Frequenz Null und im Sichtbaren nur wenige Prozent betragen, und da ferner bei allen Verbindungen diese Unterschiede etwa gleich groß sind, wurde stets die Polarisierbarkeit bei der Wellenlänge $\lambda = 5890$ Å (D-Linie) benutzt.

Da im allgemeinen die Molrefraktion und nicht die Polarisierbarkeit tabelliert ist, empfiehlt es sich, in Gleichung (12) für die Polarisierbarkeit die Molrefraktion R gemäß der Beziehung

$$R = \frac{4\pi}{3}L\bar{a} \qquad (14)$$

einzuführen. Man erhält damit

$$a = \frac{3^{7/2}}{2^5\pi^{5/2}}\frac{h}{L^{3/2}}\sqrt{\frac{e^2}{M_r R}}\,R^2$$

$$= 8{,}354\cdot 10^{-2}\frac{h}{L^{3/2}}\sqrt{\frac{e^2}{M_r R}}\,R^2 \qquad (15)$$

Nimmt man nun an, daß für die Wechselwirkung Elektronen maßgebend sind, so erhält man die Ladung des virtuellen Dipols zu $e = n\cdot e_0$ und die reduzierte Masse näherungsweise zu $M_r = n\cdot m$. Damit folgt für die Konstante a

$$a = 8{,}354\cdot 10^{-2}\frac{h}{L^{3/2}}\sqrt{\frac{n e_0^2}{m R}}\cdot R^2 \qquad (16)$$

und nach Einführung der Zahlenwerte für die „Molekülkonstante $\sqrt{a}$"

$$\sqrt{a} = 0{,}4340\cdot 10^{-29}\sqrt[4]{\frac{n}{R}}\,R \qquad (17)$$

Da R und n annähernd proportional sind, und der Quotient dieser beiden Größen außerdem unter der vierten Wurzel steht, ist dieser Ausdruck näherungsweise konstant. Im wesentlichen ist die Molekülkonstante proportional der Polarisierbarkeit bzw. der Molrefraktion. Dieses Ergebnis ist naheliegend, da die Molrefraktion einerseits, und die „Molekülkonstante" anderseits additive Größen sind. Das Glied $\sqrt[4]{\frac{n}{R}}$ stellt nur eine ge-

ringfügige Korrektur dar. Für die effektive Elektronenzahl n erhält man damit

$$n = 143{,}3 \cdot \frac{L^3 m a^2}{h^2 e_0^2 R^3} = 28{,}20 \cdot 10^{116} \frac{a^2}{R^3} \quad (18)$$

Für Hexan erhält man z. B. mit den bekannten Werten für die Molrefraktion und dem aus den Ausdehnungskoeffizienten bestimmten Wert von a für $n = 69$. Die Gesamtzahl der Elektronen beträgt beim Hexan 50, die Zahl der Außenelektronen, die bei den Grenzkohlenwasserstoffen gleich derZahl der Bindungselektronen ist, beträgt 38. Diese Zahl dürfte etwa der für die Wechselwirkung maßgebenden Elektronenzahl entsprechen. Dieser Wert stimmt größenordnungsmäßig mit dem berechneten überein.

Bei der Beurteilung dieser Ergebnisse ist folgendes zu berücksichtigen. In Gleichung (18) geht die Molekülkonstante $\sqrt{a}$ in der 4. Potenz ein. Ein Fehler der Molekülkonstante ergibt bei der Berechnung der effektiven Elektronenzahl den vierfachen Fehler. Nimmt man für $\sqrt{a}$ einen um 15% kleineren Betrag, so erhält man Übereinstimmung zwischen berechnetem und erwartetem Wert. Nun stimmen zwar die relativen Werte der in I. berechneten Molekülkonstanten oft bis auf $\pm$ 4% überein, dagegen ist die absolute Genauigkeit der Molekülkonstante, wie bereits in I. ausdrücklich betont wurde, wesentlich geringer, einmal wegen der Nichtberücksichtigung der Wechselwirkung mit den weiter entfernteren Molekülen, zum anderen wegen der teilweisen Vernachlässigung der abstoßenden Kräfte und insbesondere, da ein anisotropes Flüssigkeitsmodell benutzt wurde, und die Kraftverhältnisse usw. stets in einer speziellen Richtung, parallel zu einer Würfelkante, untersucht wurden. Tatsächlich sind die quasikristallinen Gebiete in der Flüssigkeit regellos verteilt. Zu einer Absolutberechnung der Molekülkonstante wäre es erforderlich, diese Richtungsabhängigkeit durch eine Mittelung über alle Raumrichtungen zu berücksichtigen. Eine derartige Mittelung stößt jedoch auf große mathematische Schwierigkeiten. Sie dürfte ferner nichts Prinzipielles an den Ergebnissen ändern, sondern nur einen Faktor in der Größenordnung 1 ergeben. Daß sich ohne diese Mittelung bei den in I. durchgeführten Rechnungen eine gute Übereinstimmung ergeben hatte, folgt daraus, daß dort diese Vernachlässigungen immer in gleicher Weise gemacht wurden und sich dadurch im Endergebnis heraushoben. Nur bei der Berechnung der Molekülkonstanten aus dem Dampfdruck über die Verdampfungswärme ist, da es hierbei nur auf die Beträge der zwischenmolekularen Kräfte ankommt, die Berechnung unabhängig von der Richtung. Es ergeben sich so regelmäßig Unterschiede der aus dem Dampfdruck berechneten Molekülkonstanten gegenüber den aus den anderen Werten berechneten.

Berechnet man nun, wie es hier geschieht, die Molekülkonstante auf einem prinzipiell anderen Weg, so müssen sich Differenzen ergeben. Ferner muß man stets bedenken, daß alle Rechnungen nur Näherungsrechnungen sind, und die hier benutzten Formeln jeweils nur das erste Glied einer Reihenentwicklung darstellen.

Da augenblicklich keine absolute Berechnung der zwischenmolekularen Kräfte vorliegt, empfiehlt es sich, alle Rechnungen zunächst weiterhin auf die in I. berechneten Werte zu beziehen. Um Übereinstimmung mit den in I. gewonnenen Ergebnissen zu erhalten, ist es erforderlich, die Gleichung (17) mit einem geeigneten Faktor zu multiplizieren. Bei der Wahl dieses Faktors muß man berücksichtigen, daß bei der Festlegung der Zahl der für die zwischenmolekularen Kräfte verantwortlichen Elektronen eine gewisse Willkür besteht. Man wird den tatsächlichen Verhältnissen ungefähr gerecht, wenn man annimmt, daß bei den Grenzkohlenwasserstoffen sämtliche äußeren Elektronen, die in diesem Falle zugleich sämtliche Bindungselektronen sind, an der Wechselwirkung beteiligt sind. Nimmt man etwas andere Werte an, so ändern sich die folgenden Überlegungen nur quantitativ.

Vergleich der theoretischen Ergebnisse mit experimentellen Daten

Auf Grund der obigen Überlegung wurde der Zahlenfaktor in Gleichung (17) anstatt $0{,}434 \cdot 10^{-29}$ gleich $0{,}500 \cdot 10^{-29}$ gewählt. Damit lautet diese Gleichung

$$\sqrt{a} = 0{,}500 \cdot 10^{-29} \sqrt[4]{\frac{n}{R}} R \quad [\mathrm{g^{1/2}\,cm^4\,sec^{-1}}] \quad (19)$$

Entsprechend ergibt sich für die Zahl der effektiven Elektronen

$$n = 16{,}0 \cdot 10^{116} \frac{a^2}{R^3} \quad (20)$$

Nach dieser Formel wurde für eine Anzahl organischer Flüssigkeiten die Zahl der für die zwischenmolekularen Kräfte maßgebenden Elektronen berechnet. Für a wurden die aus dem Ausdehnungskoeffizient berechneten Werte zugrunde gelegt. (Vgl. I. Tab. 4).

Dieser Wert wurde gewählt, da bei der Berechnung von a aus dem Ausdehnungskoeffizienten nur der Ausdehnungskoeffizient selbst und die Dichte bekannt zu sein braucht, während bei der Benutzung der anderen makrophysikalischen Daten eine Temperaturkorrektur erforderlich ist, zu deren Durchführung die kritische Temperatur bekannt sein muß. (Vgl. I. Kap. 12). Säuren und Alkohole wurden in der Tabelle nicht aufgenommen, da hier neben den v. d. Waalsschen Kräften durch die Wasserstoffbrücken zusätzliche Bindungskräfte auftreten, die durch den Potenzansatz der Gleichung (1) nicht wiedergegeben werden können. Die sich so ergebenden Elektronenzahlen sind in Tabelle 1 in Spalte I aufgeführt.

Tabelle 1

	R	I n_{ex}	II n_{th}	III $\sqrt{\alpha_{ex}} \cdot 10^{29}$	IV $\sqrt{\alpha_{th}} \cdot 10^{29}$
Äthylbenzol	35,72	35,6	33	17,85	17,51
Äthylbromid	19,11	14,8	17	8,97	9,29
Äthylenbromid	26,97	24,5	20	13,15	12,51
Äthylenchlorid	21,01	20,2	20	10,40	10,38
Äthyljodid	24,29	14,4	17	10,65	11,11
Ameisensäure-äthylester	17,82	24,8	26	9,68	9,79
Anilin	30,58	22,8	24,5 (26)	14,20	14,47 (14,68)
Anisol	33,00	27,7	31	15,80	16,24
Azeton	16,15	22,7	22	8,79	8,72
Azetonitril	11,11	19,3	18,5 (15,0)	6,38	6,32 (5,99)
Benzol	26,14	20,9	21	12,35	12,37
Brombenzol	33,93	24,6	24	15,65	15,56
Bromoform	30,22	17,0	17	13,10	13,10
Buttersäure-äthylester	31,52	45,8	38	17,30	16,51
Butyljodid	33,48	27,9	29	16,00	16,15
Chlorbenzol	31,14	24,5	24	14,65	14,59
Chloroform	21,40	17,3	17	10,15	10,10
Dimethylanilin	40,82	34,6	36,5 (38)	19,60	19,85 (20,05)
Essigsäure-äthylester	22,25	28,7	32	11,85	12,18
Essigsäure-iso-amylester	36,21	53,9	50	20,00	19,63
Hexan	29,90	39,2	38	16,00	15,87
Jodbenzol	39,12	25,0	24	17,50	17,31
Methylanilin	35,60	31,0	30,5 (32)	17,20	17,13 (17,33)
Methylenbromid	21,89	13,9	14	9,78	9,80
Methylenchlorid	16,55	12,7	14	7,75	7,94
Methyljodid	19,40	9,0	11	8,00	8,42
Nitrobenzol	32,74	30,3	31	16,05	16,15
Nitromethan	12,49	20,3	18	7,05	6,85
o-Nitrotoluol	37,41	34,3	37	18,30	18,65
Oktan	39,19	60,2	50	21,80	20,83
Pentan	25,28	28,3	32	13,00	13,41
i-Pentan	25,29	31,4	32	13,35	13,41
Propionitril	15,78	23,6	24,5 (21)	8,73	8,83 (8,47)
Propionsäure-äthylester	26,88	37,0	38	14,55	14,66
Propylbenzol	40,38	40,8	39	20,22	20,02
Propylbromid	23,70	21,9	23	11,62	11,76
Propyljodid	28,94	20,7	23	13,30	13,66
Tetrachlor-kohlenstoff	26,51	20,5	20	12,42	12,35
o-Toluidin	35,33	28,3	30,5 (32)	16,72	17,03 (17,23)
m-Toluidin	35,33	31,0	30,5 (32)	17,10	17,03 (17,23)
Toluol	31,06	23,0	27	14,41	15,00

Es liegt nahe, die effektive Elektronenzahl der Moleküle auf die einzelnen Atome aufzuteilen. Nach dem bekannten, auch in I. benutzten Verfahren erhält man für die effektive Elektronenzahl der einzelnen Atome und Radikale folgende Werte:

Tabelle 2

H	1 Elektron	N in NH_2	2,5 (4) Elektronen
C	4 Elektronen		
O	4 Elektronen	N in Nitrilen	7,5 (4) Elektronen
Cl	4 Elektronen		
Br	4 Elektronen	Benzolring	15 Elektronen
J	4 Elektronen		
NO_2	11 Elektronen		

Diese Ergebnisse legen folgende Deutung nahe: Für die zwischenmolekularen Kräfte werden in erster Linie die Bindungselektronen maßgebend sein. Daneben werden auch die anderen Elektronenpaare der äußeren Elektronenhülle einen gewissen Beitrag zur Wechselwirkung liefern. Man kann die in Tabelle 2 angegebenen Werte im wesentlichen richtig wiedergeben, wenn man annimmt, daß jedes Bindungselektronenpaar mit seinem vollen Betrag (2 Elektronen) an der Wechselwirkung beteiligt ist, während jedes weitere Elektronenpaar der äußeren Elektronenhülle mit der Hälfte seiner Ladung wirksam ist (1 effektives Elektron). Unter dieser Annahme lassen sich die Werte für H, C, O, Cl, Br, J sofort wiedergeben. Beim NO_2 ist mit einer Doppelbindung zu rechnen, während die semipolare Bindung keinen Beitrag liefert. Nur die Werte für N fallen etwas aus dem Rahmen. In beiden Fällen müßte die Zahl der effektiven Elektronen 4 betragen. In den folgenden Rechnungen sind die jeweils mit diesem Wert berechneten Zahlen in Klammern angegeben. Bei den aromatischen Verbindungen ist für alle an der Ringbildung beteiligten Elektronen der halbe Betrag einzusetzen. Bei allen diesen Betrachtungen muß man berücksichtigen, daß, bedingt durch den Gang der Rechnung, die Genauigkeit, mit der die Zahl der effektiven Elektronen berechnet werden kann, sehr gering ist. Eine Unsicherheit der Molekülkonstante um 4% bewirkt eine Unsicherheit der effektiven Elektronenzahl von 16%. Die aus den Werten der Tabelle 2 berechneten Elektronenzahlen sind zum Vergleich in Spalte II der Tabelle 1 eingetragen.

Berechnet man die Molekülkonstante, so spielt eine Unsicherheit in der Elektronenzahl keine wesentliche Rolle. In Tabelle 1 sind die mit den aus Tabelle 2 entnommenen Elektronenzahlen berechneten Molekülkonstanten $\sqrt{\alpha_{th}}$ (Spalte IV) den aus dem Ausdehnungskoeffizienten berechneten gegenübergestellt (Spalte III). Wie man aus dieser Zusammenstellung ersieht, stimmen die berechneten und aus experimentellen Daten bestimmten Molekülkonstanten inner-

halb der durch die Unsicherheit der Bestimmung der Ausdehnungskoeffizienten gegebenen Werte überein. In etwa 45% aller Fälle ist der Unterschied zwischen den berechneten und dem aus den Ausdehnungskoeffizienten bestimmten Wert der Molekülkonstante $\sqrt{a}$ kleiner als 1%, in etwa 70% aller Fälle kleiner als 2%.

Zusammenfassung:

In einer kürzlich erschienenen Arbeit war unter Benutzung eines einfachen Flüssigkeitsmodelles der Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung, Ausdehnungskoeffizient, Schallgeschwindigkeit und einiger weiteren Größen mit den v. d. Waals-Londonschen Kräften (Dispersionskräfte) gezeigt worden. Auf Grund halbempirischer Betrachtungen ist es im Anschluß an die quantenmechanischen Rechnungen von F. London (l.c.) möglich, die Dispersionskräfte aus der Polarisierbarkeit und der Ladung der Moleküle abzuleiten. Unter der Annahme, daß für die Dispersionskräfte in erster Linie die Bindungselektronenpaare und zum Teil die weiteren Elektronenpaare der äußeren Elektronenhülle maßgebend sind, lassen sich die v. d. Waals-Londonschen Kräfte quantitativ berechnen. Die so aus elektrischen und optischen Daten bestimmten Werte stimmen bis auf wenige Prozent mit den aus dem Ausdehnungskoeffizient berechneten Werten überein.

Literatur:

1) Altenburg, K., Kolloid-Z. **117**, 153 (1950).
2) London, F., Z. phys. Chem. (B) **11**, 222 (1930); vgl. auch A. Eucken, Lehrb. der Chem. Physik **1**, 400 ff. (Leipzig 1949).
3) Wolf, K. L. und O. Fuchs, Hand- u. Jahrbuch d. chem. Phys. **6**, IB, 247 (Leipzig 1935).

Die mechanischen Vorgänge beim Streckspinnverfahren

Erwiderung auf Bemerkungen zu den Grundgleichungen der mechanischen Vorgänge beim Spinnprozeß des Kupferkunstseide-Streckspinnverfahrens von H. Pupke (Greifswald)

(Kolloid-Zeitschrift, **118**, H. 1, 33, 1950)

Von V. Elsaesser (I. P. Bemberg A-G, Wuppertal-Oberbarmen)

(Eingegangen am 15. August 1950)

In Heft 1 des Bandes 118 der Kolloid-Z. unterzieht H. Pupke meine Arbeit über die mechanischen Vorgänge beim Spinnprozeß des Kupferkunstseidestreckspinnverfahrens[1]) einer kritischen Betrachtung. P. beanstandet zunächst die beiden von mir benutzten Grundgleichungen, aus welchen die Verläufe der Viskosität der Fasermasse während des Streck-Koagulations-Vorgangs im Spinntrichter und der an der Faser angreifenden Zugspannung hergeleitet werden.

Zu den Gleichungen für die Reibungskraft ist folgendes zu bemerken:
Die Gleichung für laminare Strömung lautet:

$$f = 1{,}328 \cdot \pi \cdot \rho \cdot c^2 \cdot l \cdot \sqrt{\frac{1}{Re}} \text{ dyn} \qquad (1)$$

Ich habe den reziproken Wert der Reynoldschen Zahl unter der Wurzel explizit geschrieben und, dabei ist infolge eines Schreibfehlers anstatt der kinematischen Viskosität $\nu = \frac{\mu}{\rho}$ die Viskosität μ eingesetzt worden. Mit dieser Berichtigung kommt die Gleichung dimensionsmäßig in Ordnung. Bei der Berechnung ist der im übrigen zahlenmäßig gänzlich belanglose Fehler ($\rho_{Wasser} \sim 1$) nicht gemacht worden; es wurde immer mit der kinematischen Viskosität gerechnet. Die Verwendung dieser Gleichung — speziell in der von Finzi angegebenen, auf sehr dünne Fäden zugeschnittene Form — scheint mir im Gegensatz zu P.s Meinung durchaus nicht fragwürdig zu sein. Die Gleichung für die Reibungskraft

$$df_t = \beta\,(v_F - v_W)\,dx \qquad (2)$$

besagt nichts anderes, als daß die Reibungskraft in jedem Abstand x von der Brause proportional der von den Kurven der Faden- und Wassergeschwindigkeit begrenzten Fläche bis zum Abstand x ist. Die Kurven sowohl der Faden- wie der Wassergeschwindigkeit sind mit recht großer Genauigkeit experimentell zu ermitteln und ebenso auch die Zugkraft am Trichterende mit hoher Genauigkeit zu messen; die Berechnung des Übergewichts der Faser im Wasser ist auch einfach und sicher. Die Proportionalität der Reibungskraft mit $\int (v_F - v_W)\,dx$ kann wohl kaum ernsthaft angezweifelt werden, so daß der Proportionalitäts-Faktor β, in welchem reine Zahlen sowie Dichte und Viskosität des Wassers enthalten sind, global ermittelt werden kann, indem man die gemessene Zugkraft am Trichterende, vermindert um

[1]) Kolloid-Z. **111**, 174, (1948); **112**, 120, **113**, 37 (1949).

[2]) Kolloid-Z. **111**, 180, (1948), Gleichung (7,1)

das Fadenübergewicht, durch die gesamte von den Faden- und Wassergeschwindigkeitskurven eingeschlossene Fläche dividiert.

So erscheint mir gerade die Berechnung des Verlaufs der Zugkraft im Spinntrichter eine der am sichersten zu ermittelnden mechanischen Größen des Spinnprozesses zu sein.

Bezügl. der Kritik der von mir benutzten Beziehung

$$K = \frac{1}{3\eta}$$

beziehe ich mich auf Trouton, Proc. Roy. Soc. **77**, 426 (1906). Die Beziehung kann sich ja wohl unmöglich auf die Theorie der inneren Reibung der Gase beziehen. Es besteht für mich keine Veranlassung, den Faktor $^1/_3$ zu ändern.

Nun aber unternimmt Pupke den Versuch, den Verlauf der Viskosität der Fasermasse während des Spinnprozesses aus der Diffusion zu berechnen, und verwendet dazu die von E. Guth u. H. Mark angegebene Gleichung:

$$\eta = \eta_0 \cdot e^{k \cdot c}, \qquad (3)$$

in welcher also die Viskosität als eine Funktion der Konzentration des gelösten Stoffes erscheint. Hierzu ist zunächst zu bemerken, daß diese Gleichung für Lösungen gilt. Beim Spinnprozeß aber wird der in den Spinntrichter eintretenden Lösung während des Durchlaufs durch den Trichter das Lösungsmittel entzogen, der gelöste Stoff (in unserem Falle die Zellulose) ausgefällt, die Nebenvalenzen zwischen den Molekülen treten — nicht infolge der Konzentrationserhöhung, sondern infolge der Koagulation — in Funktion, und danach wird der Faden zu einem zwar hochgequollenen, aber doch typisch festen Körper, der alle Eigenschaften eines solchen hat. Ein Körper, bei dem sich der Ausfäll- und Koagulationsvorgang vollzogen hat, besitzt völlig andere Eigenschaften als eine Lösung von gleicher Konzentration.

Es lassen sich z. B. Kupferoxydammoniak-Zellulose-Lösungen von 12% Cell. herstellen, welche eine Viskosität von 50000 Poise und auch noch darüber aufweisen. Solche Lösungen sind schon oft zu Versuchszwekken hergestellt worden. Sie sind natürlich außerordentlich zäh, aber doch eben typische Flüssigkeiten, während ein Blaufaden mit der gleichen Zellulose-Konzentration ein Gebilde ist, dessen mechanische Eigenschaften (Festigkeit, Dehnung und Elastizität) sich nur noch wenig von denen eines fertigen, nassen Kunstseidefadens und nicht einmal sehr viel von denen eines trockenen Fadens unterscheiden. Vgl. auch meine Angaben über die mechanischen Eigenschaften des Blaufadens und des fertigen Fadens[3]).

Dem Blaufaden eine Viskosität von ca. $5 \cdot 10^4$ Poise zuzuschreiben, könnte niemanden in den Sinn kommen, der einen solchen gesehen oder angefühlt hat, während eine Viskosität von 10^{10} Poise für ihn durchaus plausibel erscheint — wenn wir dieser Zahl auch keine große Exaktheit beimessen möchten.

Man vergleiche damit die Angaben über die Viskosität plastischer Stoffe, die in der Literatur zu finden sind[4])[5]).

Der Vorgang im Trichter ist ein „Spinnprozeß", d. h. sein Zweck ist die Gewinnung eines festen Fadens, nicht aber einer höher konzentrierten Lösung. Diese Tatsache scheint von P. außer Acht gelassen worden zu sein, womit er am eigentlichen Kern des Problems vorbeigegangen ist. Beim Übergang von der Lösung zum Blaufaden tritt eine Änderung des viskosimetrischen Verhaltens ein, das durch die Formel von Guth und Mark nicht erfaßt wird und sich erfahrungsgemäß zahlenmäßig nur durch Zehnerpotenzen ausdrücken läßt. Es ist dies der gleiche Grund, aus welchem Sippel[6]) es vermeidet, bei seinen diffusionstheoretischen Betrachtungen des Spinnprozesses der Azetatseide die Viskosität zu berechnen. Aber selbst abgesehen von dieser wichtigen Tatsache ist die Berechnung der Zellulose-Konzentration des Blaufadens in der Weise, wie sie von P. durchgeführt ist, unrichtig. Man darf durchaus nicht die Anteile Cu und Wasser vernachlässigen. Das Ammoniak geht während des Spinnvorgangs im Trichter vollständig aus der Fasermasse heraus, jedoch auch vom Cu etwa ein Viertel, dazu alle Salze, die in der Lösung sich befanden und auch noch etwas niederpolymere Zellulose. Wasser diffundiert zunächst (gleich unterhalb der Spinndüse) in den Faden hinein; späterhin muß wohl aber nicht nur dieses hineindiffundierte Wasser, sondern noch mehr aus dem Faden austreten, möglicherweise infolge der beim Streckvorgang auftretenden Querkräfte. Wenn man nur die in einfacher und sicherer Weise meßbaren Substanzverluste der Fasermasse im Spinntrichter in Rechnung stellt (Cu, Salze, Ammoniak und niederpolymere Zellulose), so käme man

[3]) Kolloid-Z. **111**, 177 (1949).
[4]) Reiger, Drude's Ann. **19**, 985 (1906).
[5]) Pochettino, Nuove Cimneto **8**, 77 (1914).
[6]) Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **50**, 152, 2256 (1944).

beim Blaufaden auf eine Zellulose-Konzentration von etwa 0,10, wenn die Lösung 0,09 hat, also etwa in die Gegend der von P. errechneten Zahl. Dem aber widerspricht

1. die Analyse des Blaufadens, die zwar nicht sehr sicher auszuführen ist, doch aber auf eine Konzentration von 0,12—0,13 Zellulose hinweist, und
2. der Faktor 1,4, der — mit größerer Sicherheit — sich aus der Durchmesser-Messung der Faser ergab[7]).

Aus dieser Beobachtungstatsache ergibt sich, daß außer den oben genannten Substanzen tatsächlich auch Wasser aus dem Faden herausgeht.

Nach dem Gesagten leuchtet ein, daß in der von mir angegebenen rein empirischen Formel für den Verlauf der Viskosität (von P. in der Form

$$\lg \eta(z) = a + \frac{\varphi}{v_z \cdot T} \cdot z,$$

angegeben) die Konstante a nicht den Wert η_0 haben kann; denn wie aus den Kurven des Verlaufs der Viskosität[8]) hervorgeht, liegt diese Viskositätsgerade durchaus in dem Bereich, der mit dem Koagulationsbeginn anfängt und mit dem Blaufadenzustand endet. Der Entzug des Überschusses des Lösungsmittels und damit also der größte Teil der Erhöhung der Zellulose-Konzentration findet vorher statt, und dabei nimmt die Viskosität nicht nur zu, vielmehr sinkt sie infolge der Orientierung ab (Struktur-Viskosität); mit anderen Worten: die von P. angewandte Beziehung zwischen Viskosität und Konzentration, die in diesem ersten Bereich vor dem Einsetzen der Koagulation noch gelten könnte, wird zunichte gemacht und ins Gegenteil verkehrt durch die Struktur-Viskosität. Aus diesem Grunde kann selbst in diesem 1. Teil des Spinnprozesses das Rechen-Verfahren von P. nicht angewandt werden. Daran scheiterten auch meine eigenen Versuche, den Diffusionsvorgang im Spinnprozeß quantitativ zu erfassen.

Zum Schluß ist noch zu bemerken, daß außer dem grundsätzlich verfehlten Versuch, die Viskosität während der Fadenbildung aus der Konzentration zu bestimmen, noch andere Unstimmigkeiten in den Ansätzen P.s enthalten sind; so ist z. B. die Formel (16) und damit auch (17) durch nichts begründet. Die Abbildungen 2 und 15 in meiner Arbeit[9]) zeigen, daß der Verlauf der Fadengeschwindigkeit im Trichter einen vollkommen anderen Charakter hat, als er durch den Ausdruck $v_z = v_0 \cdot e^{\beta z}$ gegeben ist.

v hat für einen erheblichen Teil des Trichters einen konstanten Wert, nämlich den der Umfangsgeschwindigkeit des Abzugsorgans.

Schon dieser, den Beobachtungstatsachen widersprechende Ansatz macht die numerische Berechnung der Endviskosität, wie P. sie im Abschnitt B, c, gibt, illusorisch. Aber auch in den verwendeten Zahlen sind noch Fehler enthalten. P. entnimmt aus meinen Angaben den Querschnitt der gestreckten koagulierten Faser zu $q_s = 0{,}693 \cdot 10^{-6}$ cm_2 bei 0,95 den. Dieser Querschnitt aber gilt, wie das ausdrücklich in meiner Arbeit[10]) gesagt ist, für die fertige trockene Faser, während der Querschnitt der Blaufaser am Trichterende zu $q_1 = 0{,}67 \cdot 10^{-5} \cdot \tau$ cm^2 angegeben ist[11]).

[7]) Kolloid-Z. **111**, 180/181 (1948).
[8]) Kolloid-Z. **112**, 121—124 (1949).
[9]) Kolloid-Z. **111**, 181 (1948); **112**, 126 (1949).
[10]) Kolloid-Z. **111**, 185 (1948).
[11]) Kolloid-Z. **112**, 125 (1949).

Aus dem Technisch-Physikalischen Institut der T. H. Mailand

Die mechanischen Vorgänge beim Streckspinnverfahren

Ergänzung zu der vorstehenden Bemerkung von V. Elsaesser

Von G. Bozza

(Eingegangen am 4. September 1950)

Die Bemerkungen, die H. Pupke zu den drei Arbeiten von V. Elsaesser macht, sowie die 3 Arbeiten von Elsaesser selbst, beziehen sich auf eine unveröffentlichte theoretische Abhandlung von mir. Es scheint, daß über einige Punkte dieser Arbeit Mißverständnisse entstanden sind (wohl sprachlicher Natur), und, da ich beabsichtige, sie zu veröffentlichen, wird es notwendig sein, diese Mißverständnisse zu klären; notwendig ist es auch, die Kritik von H. Pupke zu erwidern.

1. Die Gleichung (1) von Elsaesser und Pupke $dv = K(B - b)\,dl$ bezieht sich auf die Verlängerung eines Zylinders aus viskosem oder plastischem Material unter dem Einfluß einer Zugkraft in Richtung der Faserachse und ist von Trouton entwickelt und experimentell bestätigt worden. In ihr ist dv der Zuwachs

der Geschwindigkeit eines Querschnitts dieses Zylinders bezogen auf einen anderen Querschnitt in der Entfernung dl; B ist eine Zugspannung (Kraft pro Flächeneinheit), b die Minimalzugspannung, die erforderlich ist, um das Fließen einzuleiten (Fließgrenze), und K ist $^1/_3$ des Beweglichkeits-Koeffizienten (des Fluiditäts-Koeffizienten, d. h. der reziproke Wert der Viskosität, für den Fall $b = 0$). Die Formel ist also dimensionsmäßig exakt. Bei B handelt es sich natürlich um eine Zugspannung und nicht um eine Beschleunigung. Hierin hat Pupke recht, nicht aber bezügl. des Faktors $^1/_3$, der ganz zweifellos nicht aus der Theorie der Viskosität der Gase stammt, sondern eigens für plastische und viskose Körper gilt (Verlängerung eines Zylinders).

2. Die Ausdrücke (4) und (5) von Elsaesser [bei Pupke (2) und (3)] sind dimensionsmäßig falsch, wenn η die dynamische Viskosität ist. An ihrer Stelle muß selbstverständlich die kinematische Viskosität $\nu = \frac{\eta}{\rho}$ stehen.

3. Die Berechnung der Konzentration, die Pupke mit Hilfe der Diffusionsgleichungen anstellt, ist völlig unzutreffend:

a) weil es nicht stimmt, daß nur NH_3 austritt; denn man stellt experimentell mindestens auch eine erhebliche Diffusion des Wassers fest und zwar in umgekehrtem Sinne (im Anfang nimmt der Faden Wasser auf),

b) weil es keinen Diffusionskoeffizienten α gibt, der konstant über die Fadenlänge ist; die Lösung koaguliert von der Oberfläche her, und daher findet eine Änderung der physikalischen Struktur der Faser statt,

c) weil die Gleichung (7) von Pupke

$$-\frac{dN_2}{dt} = \frac{\alpha}{O} N_2$$

dimensionsmäßig zwar richtig (α hat die Dimension $cm^2 \cdot sec^{-1}$, ist also ein wirklicher Diffusions-Koeffizient), aber physikalisch falsch ist. In ihr ist N_2 die Anzahl der Partikel Ammoniak, die in einem Volumen $\pi r^2 h_0$ der Faser enthalten sind (formal ist dieses (6) nicht als unendlich klein zu betrachten, und man kann nicht $d\tau$ dafür schreiben) und O die aktive Oberfläche dieses Volumens oder die seitliche Begrenzungsfläche des Zylinders der Länge h_0. Aber diese Gleichung mit dem Diffusionskoeffizienten von der Dimension $cm^2 \cdot sec^{-1}$ gilt für Diffusionsvorgänge im Inneren einer Flüssigkeit. Hier aber handelt es sich um die Diffusion durch eine Grenzfläche, und dafür gilt die Gleichung für Grenzflächendiffusion, wonach die Anzahl der austretenden Partikel proportional der Oberfläche (und nicht ihr umgekehrt proportional ist, wie Pupke sagt) und proportional dem Gradienten der Konzentration senkrecht zur Oberfläche ist.

Im vorliegenden Falle nimmt man einfachheitshalber die Konzentration als gleichförmig im Querschnitt an (das ist implizite auch bei Pupke vorausgesetzt) und die Konzentration im äußeren Medium gleich Null. Damit erhält man die Gleichung:

$$-\frac{dN_2}{dt} = \alpha' \cdot O \frac{N_2}{\pi r^2 h_0} = \alpha' \cdot 2\pi r h_0 \frac{N_2}{\pi r^2 h_0} = \frac{2\alpha' N_2}{r}$$

wobei $\frac{N_2}{\pi r^2 h_0}$ die Konzentration ist.

Die Dimension von α' ist nun $cm \cdot sec^{-1}$

d) Die Beziehung (9) kann man nicht schreiben, wenn t die seit dem Austritt der Faser aus der Düse verflossene Zeit bedeutet, außer wenn v_z die mittlere Geschwindigkeit wäre. Man müßte vielmehr schreiben: $dt = \frac{dz}{v_z}$ mit v_z variabel. Damit ändert sich auch Gl. (10).

e) Der Ausdruck (14) ist unrichtig: Zweifellos bedeutet er $\frac{1}{C^{(L)}}$, nicht $C^{(L)}$

f) Die Annahmen

$$v_z = v_0 \cdot e^{\beta z} \tag{16}$$

$$q_D = q_0 \cdot e^{-\gamma z} \tag{17}$$

sind durchaus willkürlich: Der Verlauf der Fadengeschwindigkeit im Trichter ist so, daß am Ende die Geschwindigkeit beträchtlich, aber über eine größere Strecke konstant ist. Der Faden wird bei vollendeter Koagulation nicht mehr gestreckt. Das steht in offenbarem Widerspruch zum Ausdruck (16), der eine ständig und rasch wachsende Geschwindigkeit ergibt. Aber auch, wenn man die beiden Ausdrücke für zulässig erachten würde, müssen zwischen den Größen:

$$v_z,\ v_0,\ C^{(0)},\ C^{(L)},\ q_0,\ h_0,\ q_D,\ q_s,\ h_s$$

folgende Beziehungen bestehen:

Konstanz der Zellulose im Volumen, das vom Anfangsvolumen $d\tau$ herrührt:

$$C^{(L)} \cdot q_D \cdot h_0 = q_0 \cdot C^{(0)} \cdot h_0$$

$$C^{(L)} \cdot q_s \cdot h_s = q_0 \cdot C^{(0)} \cdot h_0$$

Konstanz des Zellulose-Durchlaufs durch die verschiedenen Querschnitte:

$$C^{(L)} \cdot q_s \cdot v_z = q_0 \cdot C^{(0)} \cdot v_0,$$

woraus sich ergibt:

$$\frac{q_D}{q_0} = \frac{C^{(0)}}{C^{(L)}};\quad \frac{h_s}{h_0} = \frac{v_z}{v_0} = \frac{q_0}{q_s} \cdot \frac{C^{(0)}}{C^{(L)}}$$

Die Manteloberfläche ist gegeben durch:

$$O_z = 2\pi r_z h_s$$

(v_z ist der Radius der Faser)

und da $\frac{r_z}{r_0} = \left(\frac{q_s}{q_0}\right)^{1/2}$ ist,

so ist:

$$O_z = O_0 \left(\frac{q_0}{q_s}\right)^{1/2} \cdot \frac{C^{(0)}}{C^{(L)}}$$

Wenn man dann, dem Autor folgend, setzt:

$$\frac{v_z}{v_0} = e^{\beta z}; \quad \frac{q_D}{q_0} = e^{-\gamma z}$$

so ergibt sich auch

$$\frac{C^{(0)}}{C^{(L)}} = e^{-\gamma z}; \frac{h_s}{h_0} = e^{\beta z}; \; O_z = O_0 \cdot e^{\frac{\beta-\gamma}{2} z}; \; \frac{q_0}{q_s} = e^{(\beta+\gamma) z}$$

Also: Sowohl Gl. (18), die übrigens dimensionsmäßig falsch ist, als auch (20) sind unexakt, wogegen sich $\delta = \beta; \varepsilon = \beta + \gamma$ ergibt. Außerdem:

$$\frac{1}{C^{(L)}} = 1 + K_2 \cdot e^{-\alpha \int_0^z \frac{dz}{O_z \cdot v_z}} + K_3 + K_4$$

oder

$$\frac{1}{C^{(L)}} = 1 + K_2 \cdot e^{\frac{-2\alpha}{O_0 \cdot v_0 (\gamma - 3\beta)} \left[e^{\frac{\gamma - 3\beta}{2} z} - 1\right]} + K_3 + K_4$$

so daß Gl. (20) wird:

$$\frac{1}{1 + K_2 \cdot e^{-\frac{2\alpha}{O_0 \cdot v_0 (\gamma - 3\beta)} \left[e^{\frac{-\gamma - 3\beta}{2} z} - 1\right]} + K_3 + K_4} = \frac{C^{(0)}}{e^{\gamma z}}$$

Es ist also klar, daß alle diese unhaltbaren (7) oder willkürlichen (16) Hypothesen und Fehler die erhaltenen Ergebnisse illusorisch machen.

4. Bezügl. der Zugspannung ist zu sagen: Es ist nicht richtig, daß $\frac{\partial v_r}{\partial r} = 0$ ist, wenn die Diffusion beendet ist. Dieser Ausdruck hat gar nichts mit der Diffusion zu tun, sondern hängt von der Querschnittsveränderung infolge der Streckung ab.

Im allgemeinen hat er den Wert Null nur für $r = o$ (Faserachse); und wenn die Faser keine weitere Verlängerung mehr erfährt, ist auch in jedem Punkt des Querschnitts $v_r = 0$. Während aber der Faden verlängert wird, hängt v_z von r und z ab, so daß weder $\frac{\partial v_r}{\partial z}$ noch $\frac{\partial v_z}{\partial r}$, die in Gl. (32) auftreten, gleich Null werden; wenn diese aber Null sind, dann ist eben auch $\frac{\partial v_z}{\partial z} = 0$, der Faden ist nicht mehr viskos, sondern elastisch und die Gleichung (33) kann nicht mehr gelten. Daher führt die ganze Deduktion unter Abschnitt C zu keinem Resultat.

Es ist also klar, daß die Diskussion des Abschnitts D, gegründet auf unexakte Daten, keinerlei Gewicht besitzt; und das umso mehr, als der Autor unter Ablehnung der Ausdrücke des Typs (2') und (3') über den Widerstand der Faser im Wasser diesen Widerstand, der doch so wesentlich für die ganze Rechnung ist, in nicht recht verständlicher Weise abschätzt.

Endlich wundert sich Pupke über meine Schätzung der scheinbaren Viskosität des Blaufadens zu 10^{10} Poise (größenordnungsmäßig). Er gelangt, mit Hilfe seiner unrichtigen Diffusionsgleichung und einer willkürlichen Annahme (16) (17), sowie einer ganz ungeeigneten Beziehung zwischen Viskosität und Konzentration (da ja doch eine Änderung der physikalischen Natur des Materials stattfindet), zu einem Wert von weniger als 50000 Poise.

Der Faden geht während der Koagulation in einen plastischen Zustand über; es ist also eine Zugspannung erforderlich, die größer als Null ist, um die Verformung einzuleiten (Fließgrenze). Diese Zugspannung wird umso höher, je weiter die Koagulation fortschreitet.

Streng genommen wird bei kleinen Kräften die Viskosität, verstanden als der Quotient aus Schubspannung und Geschwindigkeitsgradient, unendlich groß, sobald der Körper plastisch wird, und dies bleibt so, bis die Fließgrenze erreicht ist. Nimmt man eine mittlere scheinbare Viskosität, indem man dabei immer noch die Formel für viskose (nicht plastische) Körper benutzt, so muß man festlegen, mit welcher Kraft (die größer ist als die Fließgrenzkraft) man operieren will; der mittlere scheinbare Koeffizient, der sich daraus ergibt, kann jeden Wert $< \infty$ haben.

Die Schätzung 10^{10} ist einfach eine Angabe dieser Tatsache.

Der Wert der Viskosität in Elsaessers „optimalem Zustand" bezieht sich wahrscheinlich auf einen noch viscosen Faden, der aber unmittelbar nachher in den plastischen Zustand übergeht, und jenseits dieses optimalen Zustands erfolgt der Übergang in Zustände, die immer fester werden.

Zusammenfassend möchte ich sagen, daß mir die Kritik Pupkes an der Arbeit von Elsaesser und an den ihr zu Grunde liegenden Beziehungen kein seriöses Fundament zu haben scheint; vor allem dürfte sie nicht zu einer Lösung der behandelten Probleme beitragen.

Aus der Abt. für Kolloidchemie, Industriestaube und Abgase an der Eidgen. Materialprüfungsanstalt in Zürich

Die Schlämmanalyse von Diamantenpulvern

Von H. Gessner

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 25. Juli 1950)

Aufgabe

Die Industrial Diamond Ltd. hatte uns die Aufgabe gestellt, eine einfache Schlämmanalysenmethode zur Ermittlung der Kornzusammensetzung von Diamantenpulvern auszuarbeiten[1]).

Grundlagen

Die Bestimmung der Korngrößen feiner Pulver durch die Schlämmanalyse benützt die Gesetzmäßigkeiten der Sedimentation kleiner Körper in einem zähen Medium (Flüssigkeit oder Gas).

Die Fallgeschwindigkeit eines kleinen Körpers in einer Flüssigkeit ist durch die sogen. Stokessche Fallformel gegeben; für kugelförmige Körper lautet die Formel:

$$v = \frac{2}{9} \frac{(D_1 - D_2) \cdot g}{\eta} \cdot r^2, \qquad (1)$$

in der Formel bedeuten:

v = die Fallgeschwindigkeit des Teilchens in cm/sec.,
D_1 = das spez. Gewicht des Teilchens (g/cm³),
D_2 = das spez. Gewicht der Flüssigkeit (g/cm³),
g = die Erdbeschleunigung (981 cm/sec²),
η = die Zähigkeit (Viskosität) der Flüssigkeit in Poises (g/cm.sec)
r = den Radius des Teilchens in cm.

Ausführliche Angaben über die Formel finden sich in der Fachliteratur[2]); für ihre praktische Anwendung sind folgende Punkte maßgebend:

Die Formel (1) gilt für Teilchen mit Fallgeschwindigkeiten unter 0,5 cm/sec, was bei Mineralteilchen einer Korngröße von etwa r = 0,003 cm, also einem Korndurchmesser $\phi = 60\,\mu$ entspricht.

Gröbere Fraktionen können vermittels der Siebanalyse bestimmt werden.

Ferner gilt die Formel — wie bereits erwähnt — genau nur für kugelförmige Teilchen. Die Berechnung der Fallgeschwindigkeit für andere, geometrisch definierte Körper (z. B. Rotationsellipsoide) wird recht kompliziert, für unregelmäßig geformte Teilchen, wie sie in der Praxis die Regel bilden, ist eine Berechnung nicht möglich.

Es hat sich in der Praxis der Schlämmanalyse als zweckmäßig und als durchaus brauchbar erwiesen, die Teilchengrößen aus der Sedimentationsgeschwindigkeit für kugelige Teilchen zu berechnen und den erhaltenen Wert als Äquivalentradius oder Äquivalentdurchmesser anzugeben, wobei unter Äquivalentradius der Radius des kugelförmigen Teilchens gleicher Dichte (spez. Gew.) und gleicher Fallgeschwindigkeit wie das untersuchte, nicht kugelförmige Teilchen verstanden wird.

Wenn im folgenden also von Radius oder Durchmesser der untersuchten Diamantproben die Rede ist, so ist darunter immer der Äquivalentradius bzw. Äquivalentdurchmesser verstanden.

Das Prinzip der Schlämmanalyse.

Aus den obigen Ausführungen ergibt sich, daß es möglich sein muß, ein Gemisch verschiedener Korngrößen (sogen. polydisperses System) nach den verschiedenen Sedimentationsgeschwindigkeiten und damit nach den verschiedenen Korngrößen (Kornfraktionen) zu trennen. Diese Trennung wird zur quantitativen Ermittlung der Kornzusammensetzung benützt.

Es existieren zahlreiche Schlämmethoden. Die zweckmäßigste praktische Durchführung der Schlämmanalyse von Diamantpulvern wird weiter unten eingehend besprochen.

Voraussetzung für die Durchführung einer Schlämmanalyse ist die Zerteilung der pulverförmigen Substanz in einer geeigneten Flüssigkeit, d. h. die Überführung des Pulvers in eine Suspension, wo die Teilchen in Einzelkornzerteilung sedimentieren und einander dabei gegenseitig nicht beeinflussen.

Zahlreiche Mineralpulver (Gesteinsmehl u. dergl.) lassen sich in destilliertem (elektrolytfreiem) Wasser gut in Einzelkornverteilung aufschlämmen (suspendieren). Die Teilchen werden dabei elektrisch aufgeladen, und zwar so, daß jedes Teilchen ungefähr

[1]) Wir möchten nicht versäumen, der Direktion der Industrial Diamond Ltd., Zürich, für den interessanten Auftrag und für ihre Anregung, die entwickelte Methode zu veröffentlichen, auch an dieser Stelle unsern besten Dank auszusprechen.

[2]) Vgl. Gessner, H., Die Schlämmanalyse (Leipzig 1931); Kolloidchemisches Taschenbuch, Kap. Dispersoidanalyse (Leipzig 1947).

die gleiche Aufladung erfährt. Dies hat zur Folge, daß sich die Teilchen gegenseitig abstoßen, wenn sie sich auf eine geringe Distanz nähern. Auf Elektrolytzusatz (Salzzusatz) hin erfolgt eine Entladung der Teilchen; sie treten dann zu Aggregaten zusammen und flocken aus; sie koagulieren.

Bei der Schlämmanalyse muß jeder Koagulationseinfluß sorgfältig ausgeschaltet werden.

Gewisse Mineralsuspensionen, welche in reinem Wasser eine geringe Koagulation aufweisen, lassen sich durch einen Zusatz kleiner Mengen geeigneter Elektrolyte aufladen, d. h. stabilisieren, und in diesem Zustande einwandfrei schlämmen.

Es sei hier vorweggenommen, daß Diamantpulver sich in Wasser auch mit den üblichen Stabilisatoren nicht in Einzelkornstruktur suspendieren läßt, und daß es uns nicht gelungen ist, eine koagulationsfreie Sedimentation von Diamant in wässerigem Milieu zu erzielen.

Die erste Aufgabe war somit die Wahl einer geeigneten Schlämmflüssigkeit. Die in der Diamantindustrie seit langem übliche Suspendierung in Alkohol erwies sich auch für die genaue Schlämmanalyse als durchaus zweckmäßig.

Ein weiteres Problem war die einwandfreie Vorbereitung der Proben zur Schlämmanalyse. Es hat sich gezeigt, daß in den zur Verfügung gestellten, trockenen Diamantpulverproben Aggregate (Krümel) enthalten waren, die sich nicht durch einfaches Schütteln in Alkohol dispergieren ließen. Die Proben müssen durch Zerreiben in Alkohol vor der Analyse mechanisch dispergiert werden. Über die diesbezüglich durchgeführten Versuche vgl. S. 171.

Die praktische Durchführung der Schlämmanalyse.

Die Schlämmanalyse wird im Pipettapparat nach Andreasen von 100 cm³ Inhalt in absolutem Alkohol durchgeführt.

a) Die Apparatur und das Prinzip der Methode.

Der Pipettapparat nach Andreasen ist in Abb. 1 dargestellt[3]).

Der Apparat besteht aus einem 100 cm³ fassenden Standzylinder von ca. 3 cm ϕ und ca. 20 cm Höhe, in welchem eine Pipette von 10 cm³ mit der Spitze bis auf eine Tiefe von ca. 4 cm über Boden eingeführt wird.

[3]) Andreasen, A. H. M. u. Lundberg, J. J. V., Ber. Dtsch. Keram. Ges. **11**, 249 (1930).

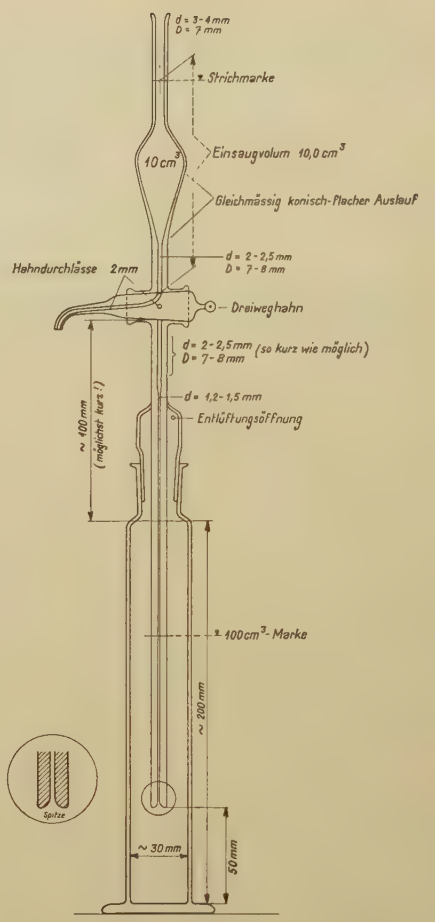

Abb. 1 Pipett-Apparat nach A. H. M. Andreasen
Detailzeichnung Maßstab 1 : 4

Das Ansaugrohr ist gegen die Pipette durch einen Dreiweghahn mit seitlichem Ausfluß-Stutzen abgeschlossen.

Für die Schlämmanalyse von Diamanten in Alkohol wird die Apparatur zweckmäßig mit einem Glasschliff versehen.

Das Prinzip der Methode besteht darin, daß eine bestimmte abgewogene Menge der zu untersuchenden, pulverförmigen Substanz mit der Schlämmflüssigkeit in den Zylinder gebracht wird und dort sedimentiert.

Nach einer bestimmten Zeit sind alle gröberen Teilchen, welche eine Fallgeschwindigkeit $v > \frac{H_1}{t_1}$ (H_1 = Fallhöhe) aufweisen, unterhalb die Pipettenspitze sedimentiert; in der Höhe der Pipettenspitze befinden sich alle feineren Fraktionen in ihrer ursprünglichen Konzentration.

Es wird eine Probe von 10 cm³ in die Pipette hochgesaugt, in das Auffanggefäß abgelassen, zur Trockne eingedampft und gewogen.

Das Gewicht ergibt, mit 10 multipliziert, den Anteil aller Fraktionen, deren Teilchen eine kleinere Fallgeschwindigkeit als $v = \frac{H_1}{t_1}$ aufweisen; es wird also direkt die Summe aller Fraktionen mit einem kleineren Durchmesser erhalten, als der gewählten Fallgeschwindigkeit $v = \frac{H_1}{t_1}$ entspricht.

Die Operation wird nach verschiedenen Zeiten wiederholt und auf diese Weise die vollständige Kornverteilungskurve der untersuchten Probe erhalten. (Details vgl. folgende Abschnitte).

b) Die Berechnung der Fallzeiten

Die Fallgeschwindigkeit der Teilchen wird nach der auf S. 165 aufgeführten Formel (1) gerechnet

$$v = \frac{2}{9} \frac{(D_1 - D_2) \cdot 981}{\eta} \cdot r^2, \qquad (1)$$

in welche für die einzelnen Faktoren folgende Werte einzusetzen sind:

D_1, das spez. Gewicht von Diamant wird in der Literatur mit 3,51 und 3,52 angegeben; unsere Bestimmungen des spez. Gew. an der zur Verfügung stehenden Probe I ergab einen Mittelwert von 3,465 mit einem wahrscheinlichen Fehler innerhalb ± 0,015. Für die praktische Schlämmanalyse genügt es vollkommen, mit dem Wert von 3,50 zu rechnen;

D_2, das spez. Gewicht von absolutem, über gebranntem Kalk destilliertem Alkohol variiert mit dem meist noch vorhandenen, geringen Wassergehalt und mit der Temperatur.

In Abb. 2a sind die für verschiedene Konzentrationen gültigen Werte in Abhängigkeit von der Temperatur zusammengestellt.

Zweckmäßig wird das spez. Gewicht des Alkohols vor der Verwendung zur Schlämmanalyse mit einem genauen Aräometer kontrolliert und gleichzeitig dessen Temperatur gemessen. Man erhält so die Alkoholkonzentration und kann aus der Abb. 2b dessen Viskosität für jede beliebige Temperatur ermitteln.

η die Viskosität (Zähigkeit) des Alkohols muß in Poises in die Rechnung eingesetzt werden. Sie variiert ziemlich stark mit der Konzentration und der Temperatur des Alkohols. Sie wird aus dem Diagramm Abb. 2b abgelesen, nachdem die Konzentration, wie oben angegeben, vermittels Aräometer und Thermometer bestimmt ist.

Für routinemäßige Untersuchungen, an welche keine sehr hohen Anforderungen an die Genauigkeit gestellt werden, kann man mit einem mittleren spez. Gewicht von 0,80 und einer mittleren Viskosität von 0,0130 rechnen, sofern der Alkohol über

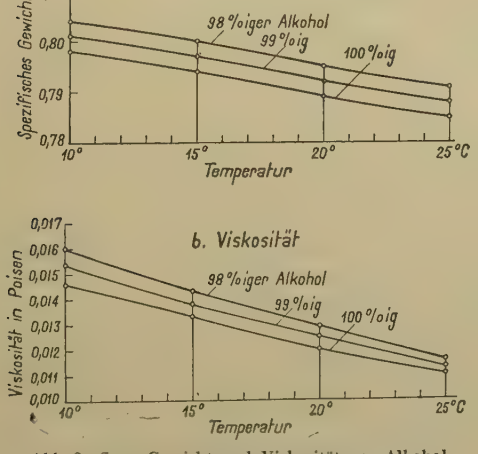

Abb. 2 Spez. Gewicht und Viskosität von Alkohol im Temperaturbereich von 10–25° C

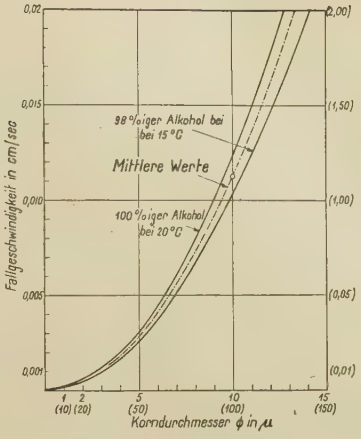

Abb. 3 Fallgeschwindigkeit von Diamanten in Alkohol

gebranntem Kalk destilliert ist, und man im Temperaturbereich zwischen 15° und 20° arbeitet.

Für diesen Fall erhält man die Fallformel mit einer einzigen Konstante:

$$v = \frac{2}{9} \frac{(3{,}50 - 0{,}80) \cdot 981}{0{,}013} \cdot r^2 = 4{,}5 \cdot 10^4 \cdot r^2 \qquad (1a)$$

Mit dieser Konstanten ergeben sich die in Abb. 3 eingetragenen Sedimentationsgeschwindigkeiten für Diamantteilchen mit einem Äquivalentdurchmesser zwischen 0,5 und 100 μ.

Parallel dazu sind in Abb. 3 die Fallgeschwindigkeiten für 98 proz. Alkohol bei 15° C und für 100 proz. Alkohol bei 20° C eingetragen. Das Diagramm in Abb. 3 zeigt, innerhalb welcher Grenzen Verschiebungen (Fehler) auftreten, wenn mit ungenauen Faktoren gerechnet wird.

c) Die Vorbereitung der Proben

Für die Schlämmanalyse im Schlämmapparat von 100 cm³ Inhalt werden grundsätzlich zwei verschieden große Parallelproben von ca. 0,5 und 0,3 g aus der gut gemischten zur Untersuchung vorliegenden Probe auf 0,2 mg genau abgewogen und ohne Verluste in ein Becherglas von 25 cm³ Inhalt gebracht. Hier werden sie mit 1—2 cm³ Alkohol[4]) übergossen und mit einem Glasstab mit Gummiüberzug vorsichtig während 5 Minuten verrieben; hernach werden ca. 10 cm³ Alkohol[4]) zugegeben, aufgerührt und 10 Min. stehen gelassen.

Danach wird die überstehende Suspension vorsichtig durch einen Trichter in den bereitgestellten Schlämmapparat dekantiert. Das im Becherglas zurückbleibende Sediment wird erneut mit dem Glasstab verrieben, wiederum 10 cm³ Alkohol zugegeben und wie oben behandelt.

Man wiederholt diese Operation noch 2 mal und spült zuletzt die ganze Probe aus einer Spritzflasche mit Alkohol durch den Trichter quantitativ in den Schlämmapparat.

Man verwende nur eine kleine Spritzflasche, in welche immer nur wenig Alkohol gebracht wird. Der Alkohol in der Spritzflasche ist häufig zu erneuern, weil er beim Stehen Wasser aus der Luft aufnimmt.

---

[4]) Es muß Alkohol von mindestens 99%, welcher am besten durch Destillation über gebranntem Kalk erhalten wird, verwendet werden.

d) Die eigentliche Analyse

Der Schlämmapparat mit der in der oben beschriebenen Weise vorbereiteten Probe wird mit Alkohol auf die Marke 100 cm³ aufgefüllt, die Pipette mit zunächst offenem Hahn eingesetzt und der Hahn geschlossen. Nun wird die Probe von Hand durch ruhiges Drehen ca. 5 Min. geschüttelt und gemischt.

Alsdann wird der Schlämmapparat in ein hohes, mit Wasser gefülltes Becherglas eingestellt und die Zeit abgestoppt. Der Wassermantel dient zum Ausgleich von Temperaturschwankungen.

Nach der Zeit t_1[5]), in welcher die feinsten Teilchen der 1. (gröbsten) Fraktion die Fallhöhe H_1 von der Oberfläche der Suspension bis zur Pipettenspitze durchfallen haben, werden 10 cm³ aus dem Schlämmzylinder in die Pipette hochgesaugt und durch Drehen des Dreiweghahnes in ein bereitgestelltes, vorgewogenes Wägeglas oder Wägeschälchen ablaufen gelassen. Die Pipette wird mit Alkohol aus einer Spritzflasche 2 mal nachgespült.

Die aufgefangene Probe wird in der Kapelle auf einer Heizplatte oder auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft, im Trockenschrank nachgetrocknet und nach dem Erkalten im Exsiccator auf 0,2 mg genau gewogen.

In der gleichen Weise werden die folgenden Fraktionen gezogen.

Für die Berechnung der Fallzeiten ist folgendes zu berücksichtigen:

Die Fallhöhe H_1 für die erste Fraktion ist die Höhe von der Suspensionsoberfläche bis zur Pipettenspitze, sie wird einmal ausgemessen, nachdem der Apparat mit genau 100 cm³ Alkohol gefüllt (d. h. ohne eingesetzte Pipette bis zur Marke 100 cm³ gefüllt wurde) und die Pipette mit geöffnetem Hahn eingesetzt ist. (Vgl. auch Abb. 1).

Die Fallzeit t_1 wird also

$$t_1 = \frac{H_1}{V_1} \text{ sec} \qquad (H_1 \text{ in cm!})$$

betragen. (V_1 = Fallgeschwindigkeit der feinsten Teile der gröbsten Fraktion).

Für die zweite Fraktion ist die Fallhöhe H_2 um die Höhe der abgesaugten 1. Probe geringer; die Fallzeit t_2 berechnet sich somit nach der Formel

$$t_2 = \frac{(H_1 - \Delta H)}{V_2} \text{ sec}$$

(ΔH = Absenkung des Suspensionsniveaus durch Absaugen von 10 cm³) und für die folgenden (n.) Fraktionen

$$t_n = \frac{[H_1 - ((n-1) \cdot \Delta H)]}{V_n} \text{ sec}$$

Die abgesaugten Proben enthalten alle Fraktionen mit den Korngrößen, welche kleiner sind als das Korn, welches in den gewählten Zeiten die Fallhöhen eben zu durchfallen vermochte, in ihrem ursprünglichen Konzentrationsverhältnis. Da mit jeder Probe 10 cm³ von der ursprünglichen Suspension von 100 cm³ abgesaugt werden, ergibt das Gewicht der getrockneten Probe mit 10 multipliziert den Anteil an feinerem Korn in der Gesamtprobe.

[5]) Bei den ersten Fraktionen beginne man mit dem Absaugen einige Sekunden vor der berechneten Zeit, damit der durch das Absaugen bedingte Zeitfehler ausgeglichen wird.

Rechnungsbeispiel:

Gegeben: Einwaage = 0,5400 g; Anfangsvolum = 100 cm³; Pipetteninhalt = 10 cm³; Fallhöhe H_1 = 12,0 cm. Absenkung bei der Entnahme von 10 cm³ = ΔH = 1,7 cm.

	a) Rechnung der Fallzeit			b) Berechnung der Resultate	
Fraktion ϕ	Fallgeschw. (Mittelwerte*) aus Fig. 3)	Fallzeit		Gewicht der Probe in g (gewogen)	Prozentuale Zusammensetzung
$>20\mu$					ber. 6,2 %
$<20\mu$	0,045	$\frac{12}{0,045}$	= 267 S = $4^M\ 27^S$	0,0506	93,8 %
$<10\mu$	0,01125	$\frac{10,3}{0,01125}$	= 915 S = $15^M\ 15^S$	0,0310	57,4 %
$<5\mu$	0,0028	$\frac{8,6}{0,0028}$	= 3070 S = $51^M\ 10^S$	0,0168	31,0 %
$<2,5\mu$	0,0007	$\frac{6,9}{0,0007}$	= 9860 S = $164^M\ 20^S$ = $2^{St}\ 44^M$	0,0076	14,0 %

Aus dem Ergebnis berechnet sich die folgende Kornzusammensetzung des untersuchten Diamantpulvers:

Anteil gröber 20 μ ϕ	6,2 %
20—10 μ ϕ	36,4 %
10— 5 μ ϕ	26,4 %
5— 2,5 μ ϕ	17,0 %
feiner 2,5 μ ϕ	14,0 %
Kontrolle	100,0 %

e) Die graphische Darstellung der Resultate

In vielen Fällen ist es wünschenswert und vorteilhaft, die Resultate der Schlämmanalyse graphisch zur Darstellung zu bringen; im besonderen dann, wenn verschiedene Proben miteinander verglichen werden sollen.

Es sind zwei Darstellungsarten gebräuchlich:

α) Die Darstellung der Kornverteilung als Summenlinie

Es wird über dem als Abszisse aufgetragenen Korndurchmesser die Summe aller Anteile in Prozenten aufgetragen, deren Korndurchmesser größer ist, als die Abszisse angibt.

Diese Darstellung ist in Abb. 4a für die im vorangehenden Abschnitt angegebenen Analysenresultate angewandt. In der Abb. 4

*) Für genaue Analysen ist die Fallgeschwindigkeit nach S. 167 zu rechnen.

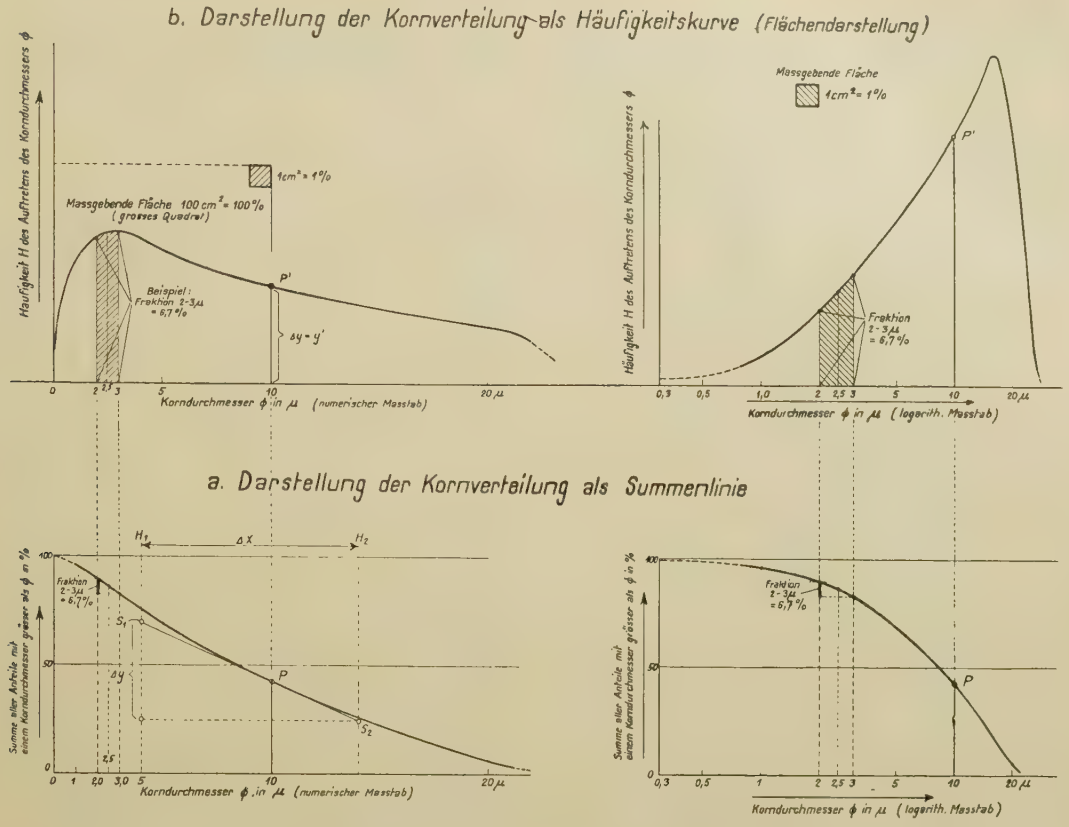

Abb. 4 Verschiedene Darstellungsweisen von Kornverteilungen

ist links der Korndurchmesser in numerischem Maßstab, rechts in logarithmischem Maßstab aufgetragen. Der logarithmische Maßstab hat für viele technische Pulver, die in einem weiten Korndurchmesserbereich liegen, den Vorteil, daß das Bild gefälliger wird. Welche Darstellungsweise sich für die Diamantenindustrie besser eignet, muß die Erfahrung lehren.

Man erhält die Summenlinie in einfacher Weise aus den Resultaten der Schlämmanalyse, indem die gefundenen Werte von der 100%-Linie direkt nach unten abgemessen den gesuchten Punkt der Kurve ergeben.

β) Die Darstellung der Kornverteilung als Häufigkeitskurve (Flächendarstellung) ist die erste Exponentialfunktion der Summenlinie.

Der Differentialquotient $\frac{dy}{dx}$ stellt die Häufigkeit dar, mit welcher der betrachtete Teilchendurchmesser im System auftritt.

Die Fraktion zwischen den Korndurchmessern x_1 und x_2 wird in der Darstellung durch die Fläche, welche durch die Ordinaten x_1 und x_2 und die Kurve begrenzt wird, dargestellt.

In Abb.4b ist die Fraktion zwischen $x_1 = 2\mu$ und $x_2 = 3\mu$ durch die schraffierte Fläche als Beispiel des Gesagten dargestellt.

Die Häufigkeitskurve wird durch graphische Konstruktion aus der Summenlinie auf folgende Weise erhalten.

Es werden in das Koordinatennetz der Summenlinie zwei senkrechte Hilfslinien H_1 und H_2 mit dem Abstand Δx eingezeichnet (vgl. Abb. 4a links). Nun wird in einem beliebigen Punkt P der Summenlinie die Tangente gezogen und zum Schnitt mit den beiden Hilfslinien gebracht (S_1 und S_2). Der Abstand der beiden Schnittpunkte in der y-Richtung ergibt ein Δy, welches der gesuchten Ordinate y' im Punkt P' der Häufigkeitskurve entspricht.

$$y' = \Delta y = \frac{dy}{dx} \cdot \Delta x$$

Die Konstruktion wird an verschiedenen Punkten der Summenlinie wiederholt und durch die erhaltenen Punkte P_1', P_2' usw. die Häufigkeitskurve gezogen.

Als Abstand Δx der beiden Hilfslinien wird zweckmäßig eine Strecke gewählt, die der Ordinate 100% in der Summenlinie gleich ist. Die Fläche $(\Delta x)^2$ in der Häufigkeitskurve entspricht dann 100%.

Die Konstruktion ist in Abb. 4 links dargestellt; sie bleibt sich für den logarithmischen Maßstab gleich; x stellt im logarithmischen Maßstab einfach die Größe log ϕ dar.

Die beiden Abb. 4b zeigen, daß die Form der Häufigkeitskurven in logarithmischem Maßstab sich gegenüber der Darstellung in numerischem Maßstab wesentlich ändert; die Maxima verschieben sich; die zwischen zwei ϕ liegenden Flächen bleiben sich aber in beiden Darstellungen einander gleich, wie am Beispiel der Fraktion zwischen $\phi_1 = 2\,\mu$ und $\phi_2 = 3\,\mu$ gezeigt ist.

Die Genauigkeit der Methode

Die Genauigkeit der Schlämmanalyse darf nicht überschätzt werden.

Die größten Fehlerquellen sind Koagulationseinflüsse, die im vorliegenden Fall der Schlämmanalyse von Diamanten in Alkohol durch Anwendung eines über gebranntem Kalk destillierten, hochprozentigen absoluten Alkohols weitgehend ausgeschaltet werden können. Eine Kontrolle, ob Koagulationseinflüsse vorliegen oder nicht, bietet sich dadurch, daß man immer zwei Parallelproben in nicht gleichen Konzentrationen (also, wie vorstehend angegeben, eine Probe zu 0,5 und eine Probe zu 0,3 g Diamant in 100 cm³ Alkohol) zur Analyse bringt. Jeder Koagulationseinfluß wirkt sich in der höheren Konzentration stärker aus; ein größerer Anteil an gröberen Fraktionen auf Kosten der mittleren und feinen Fraktionen in der konzentrierteren Probe deutet mit Sicherheit auf eine Koagulation hin.

Die Fehler, die dadurch entstehen, daß falsche Werte für die Alkoholkonzentration in die Rechnung eingesetzt werden, wirken sich in dem Sinne aus, daß an Stelle der wahren Durchmesser etwas größere oder kleinere Durchmesser angegeben werden.

Wird z. B. der Seite 167 angegebene Mittelwert für die Konstante in der Stokesschen Gleichung von $4{,}5 \cdot 10^4$ für einen Alkohol von 98% bei 15° C eingesetzt, so wäre der Fehler in der Konstanten, die für die angegebene Konzentration und Temperatur richtig $4{,}1 \cdot 10^4$ beträgt, + 10% und die damit gerechneten Radien würden $\left(\text{da } r = \sqrt{\frac{V}{K_{St}}}\right)$ um 5% zu klein.

Die Streuungen (Fehler) beim Arbeiten mit dem Pipettapparat liegen bei exakter Innehaltung der gegebenen Vorschriften und reinem (ölfreiem) Material um ± 1,5%.

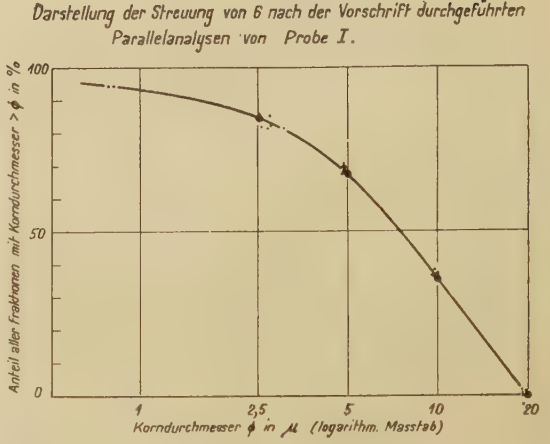

Abb. 5
○ Mittelwerte, graphisch auf die Abszissen 20, 10, 5 u. 2,5 μ berechnet
:: effektiv bestimmte Einzelwerte

In Abb. 5 sind die Resultate von 6 Schlämmanalysen der Probe 1 zusammengestellt, welche genau nach der Vorschrift durchgeführt worden sind.

Die aufgetretenen Streuungen sind nach der Fehlertheorie ausgewertet. Der mittlere Fehler der Einzelbestimmung $\sqrt{\frac{\Sigma \Delta^2}{(n-1)}}$ der Proben beträgt ± 1,4% der Gesamtprobe; für die Fraktionen 20—10, 10—5 usw. ergeben sich mittlere Fehler von ± 1,4 bis 1,7% der Gesamtprobe oder ± 4 bis 11% der Fraktionen.

In den angeführten Streuungen sind die bei der Wägung auf der Analysenwaage auftretenden Streuungen (Wägefehler) eingeschlossen. Wenn der Wägefehler mit ± 0,0002 g angenommen wird, so wirkt er sich auf eine Gesamtprobe (Einwaage in den Schlämmapparat) von 0,4 g, von welcher 10% mit der Pipette abgesaugt werden, mit ± 0,5% aus.

Nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz $S(a+b) = \sqrt{S_a^2 + S_b^2}$ geht also der Wägefehler bereits mit einem bemerkbaren Gewicht in den Gesamtfehler ein.

Es ergibt sich daraus die Forderung, die Wägegenauigkeit auf mindestens ± 0,0002 g einzuhalten.

Zu der angeführten Versuchsreihe ist ferner folgendes zu bemerken:

Die Schlämmanalysen wurden an den Proben durchgeführt, nachdem sie bereits einmal in den Vorversuchen geschlämmt worden waren; die Proben waren also durch die Behandlung mit Alkohol von den anhaftenden öligen Verunreinigungen befreit.

Wir haben aus unseren Beobachtungen den bestimmten Eindruck erhalten, daß Diamantenpulver häufig mit wenig (meist wesentlich weniger als 1%) Öl oder dgl. verunreinigt sind, und daß diese Verunreinigungen eine weitere Fehlerquelle für die Schlämmanalyse darstellen können.

Für sehr genaue Analysen wird es notwendig sein, die Proben zunächst durch Behandlung mit Alkohol zu reinigen.

Zusammenfassend ergibt die kritische Untersuchung der Streuungen für die vorgeschlagene Methode, daß bei sehr sorgfältigem Arbeiten eines gut geschulten Laboranten mit einem mittleren Fehler um ± 1,5% der Gesamtprobe gerechnet werden

kann, während für routinemäßiges Arbeiten durch Hilfskräfte der mittlere Fehler bis zu ± 3% der Gesamtprobe ansteigen dürfte.

Anhang

Über die Vorversuche zur Ermittlung der zweckmäßigsten Vorbereitung der Proben

Nachdem festgestellt war, daß Diamantpulver in hochkonzentriertem Alkohol geschlämmt werden mußte, wurde eine größere Reihe von Proben in verschiedener Weise zur Schlämmanalyse vorbereitet; je zwei Parallelproben wurden in der gleichen Weise vorbehandelt und die Resultate der Schlämmanalysen miteinander verglichen.

Abb. 6 und 7 zeigen die Ergebnisse zusammengefaßt, indem die Kornzusammensetzung (Mittelwerte der Parallelproben) nebeneinander aufgetragen sind.

Beide Abb. zeigen eindeutig, daß die Proben, bevor sie zur Schlämmanalyse gegeben werden dürfen, ziemlich lang mechanisch behandelt werden müssen, damit eine vollständige Einzelkornzerteilung zustande kommt.

Probe I (Abb. 6) gibt in den Versuchen 1 und 2 bei nur leichtem Zerreiben in der Schlämmanalyse einen zu großen Anteil an grobem und mittlerem Korn und entsprechend geringe Anteile an feinem Korn. Bei wiederholtem längeren Reiben ist mit der Zunahme der Reibdauer eine geringe Zunahme der Feinheit festzustellen; es treten dann zwischen den Analysen verschiedener Vorbehandlung Abweichungen zwischen den Mittelwerten von 2 Parallelproben auf, die etwa das Doppelte der mittleren Streuung der Einzelbestimmung bei gleicher Vorbehandlung betragen (vgl. S. 170).

Probe II, die wesentlich feiner war als Probe I, ergab, am Rückflußkühler gekocht, ganz schlechte Resultate (vgl. Abb. 7); Schütteln auf der Schüttelmaschine führte ebenfalls nicht ans Ziel, während dann wiederholtes längeres Zerreiben die feinste Kornzusammensetzung ergab.

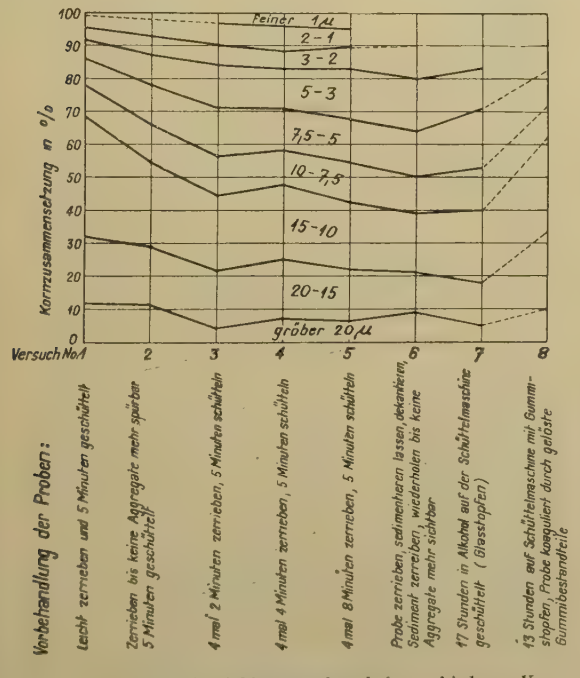
Feiner 1 µ
2-1
3-2
5-3
7,5-5
10-7,5
15-10
20-15
gröber 20 µ
Kornzusammensetzung in %
Versuch No: 1 2 3 4 5 6 7 8
Vorbehandlung der Proben:
Leicht zerrieben und 5 Minuten geschüttelt
Zerrieben bis keine Aggregate mehr spürbar 5 Minuten geschüttelt
4 mal 2 Minuten zerrieben, 5 Minuten schütteln
4 mal 4 Minuten zerrieben, 5 Minuten schütteln
4 mal 8 Minuten zerrieben, 5 Minuten schütteln
Probe zerrieben, sedimentieren lassen, dekantieren, Sediment zerrieben, wiederholen bis keine Aggregate mehr sichtbar
17 Stunden in Alkohol auf der Schüttelmaschine geschüttelt (Glasstopfen)
13 Stunden auf Schüttelmaschine mit Gummistopfen, Probe koaguliert durch gelöste Gummibestandteile

Abb. 6 Die Resultate der Schlämmanalyse bei verschiedener Vorbehandlung der Proben
Versuchsreihe 1 mit Probe I

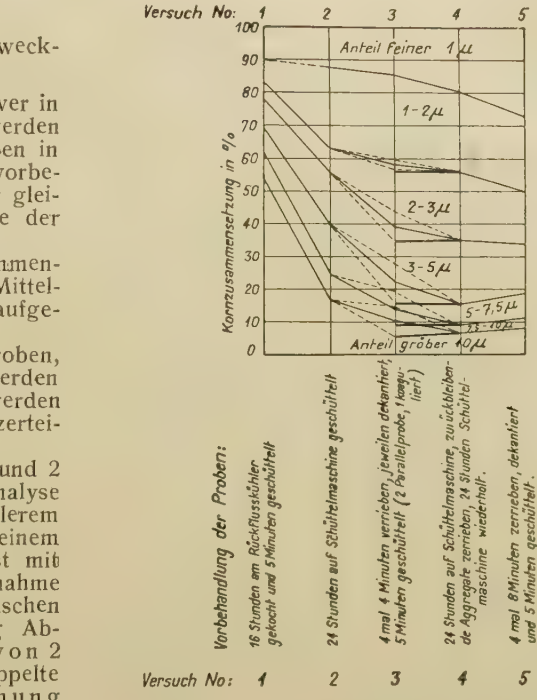
Versuch No: 1 2 3 4 5
Anteil feiner 1 µ
1-2 µ
2-3 µ
3-5 µ
5-7,5 µ
7,5-10 µ
Anteil gröber 10 µ
Kornzusammensetzung in %
Vorbehandlung der Proben:
16 Stunden am Rückflußkühler gekocht und 5 Minuten geschüttelt
24 Stunden auf Schüttelmaschine geschüttelt
4 mal 4 Minuten verrieben, jeweilen dekantiert, 5 Minuten geschüttelt (2 Parallelprobe, Mesquiliert)
24 Stunden auf Schüttelmaschine, zurückbleibende Aggregate zerrieben, 24 Stunden Schüttelmaschine wiederholt.
4 mal 8 Minuten zerrieben, dekantiert und 5 Minuten geschüttelt.
Versuch No: 1 2 3 4 5

Abb. 7 Vergleich der Analysenresultate von Probe II bei verschiedener Vorbehandlung der Proben

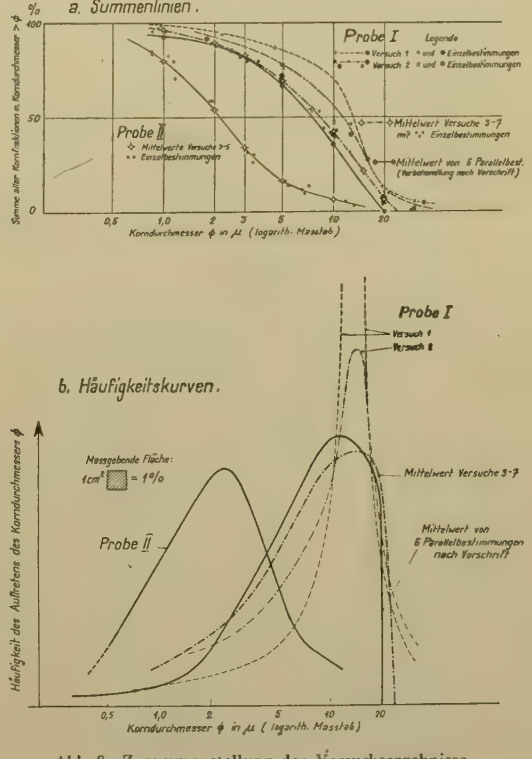

Abb. 8 Zusammenstellung der Versuchsergebnisse

In Abb. 8 sind alle erhaltenen Ergebnisse als Summenlinien und Häufigkeitskurven dargestellt.

Wir kamen zum Schluß, daß durch wiederholtes Zerreiben, wie es in der Vorschrift (S. 167) beschrieben ist, die einwandfreiesten Resultate erhalten werden.

Es ist bei dieser Vorbehandlung allerdings nicht untersucht worden, in welchem Ausmaß eine mechanische Zertrümmerung von vorhandenen Einzelteilchen auftritt; in geringem Maß muß ein solcher Effekt vorhanden sein; ob er in der Analyse bereits ins Gewicht fällt, müßte durch weitere systematische Versuche festgestellt werden.

Zusammenfassung:

1. Es wird über eine Methode der Schlämmanalyse referiert, welche auf Veranlassung der Industrie für die Ermittlung der Kornzusammensetzung von Diamantenpulvern für technische Zwecke ausgearbeitet worden ist.

2. Die Grundlagen (Stokessches Fallgesetz, Prinzip der Schlämmanalyse, die Voraussetzungen für die Durchführung einwandfreier Analysen und die Vorbereitung der Proben) werden kurz besprochen.

3. Die Schlämmanalyse von Diamantenpulver wird vermittels des kleinen Pipettapparates von Andreasen vorgenommen. Die notwendigen Daten für die Berechnung der Fallzeiten werden gegeben und genaue Angaben über die Vorbereitung der Proben und die Durchführung der Analyse gemacht. Sodann wird eine Anleitung für die graphische Darstellung der Resultate gegeben.

4. Die Genauigkeit der ausgearbeiteten Methode wird mit einer Streuung von ± 1,5% der Gesamtprobe für die Einzelbestimmung angegeben; allerdings nur bei Beobachtung aller notwendigen Vorsichtsmaßnahmen.

5. In einem Anhang wird kurz über die bei verschiedenen Vorbehandlungen der Proben gemachten Beobachtungen referiert.

Aus der Chemischen Abteilung am Hygienischen Institut der Universität Kiel

Zwei Versuche zur Zerschäumung

Von H. Thiele

(Eingegangen am 31. August 1950)

Eine Lösung von 0,02% Bromthymolblau in Wasser wird durch einige Tropfen 0,1 normale Säure oder Lauge soweit neutralisiert, daß sie gerade eine grüne Farbe hat. Diese grüne Lösung füllt man in das Schaumrohr und bläst zunächst so wenig Luft hindurch, daß sich kleine Schaumblasen bilden. Man beobachtet, daß der Schaum gelb ist. Zerschäumt man durch allmähliches Steigern der Luftzufuhr weiter und bis zum Aufhören des Schäumens, so geht hauptsächlich der gelbe Anteil des Bromthymolblaus mit dem Schaum über. Die zurückbleibende Lösung dagegen ist blau gefärbt. Das Spumat läßt man durch wenig Ätherdampf zusammenfallen und gibt Spumat und Rückstandslösung in zwei Reagenzgläser zum Farbvergleich. Das Spumat hat eine dunkle gelbgrüne Farbe. Die Rückstandslösung aus dem Schaumrohr ist hellblau.

Zum Beweis, daß der Farbstoff nicht durch andere Einflüsse verändert worden ist, vereinigt man Spumat und Rückstandslösung und erhält wieder die ursprüngliche grüne Ausgangslösung. Diese läßt sich immer wieder in gleicher Weise und mit derselben Wirkung durch Zerschäumen trennen. Mit einer Reihe von anderen Farbstoffen als p_H-Indikatoren wie Lackmus, Tropäolin und Nitrophenol erfolgt keine Trennung. Das Spumat muß demnach nicht sauer reagieren, wie man es von den Salzen der Fettsäuren her kennt, weil etwa das H-Ion besser adsorbiert würde.

Nach de Boer kann man beim Schütteln von Benzol mit der wäßrigen neutralen Farblösung den gelben Anteil vom Bromthymolblau an den Benzoltröpfchen adsorbieren, nicht aber den blauen Anteil. Das würde unserem Versuch entsprechen. Beim Bromthymolblau könnte die gelbe Form schwerer löslich sein oder Kolloidmizellen bilden, aber die blaue Form nicht.

Zerschäumt man ein durch wenig Elektrolyt violettes Sol von 0,1% Congorubin, so ist das Spumat weinrot, dagegen die Rückstandslösung violett gefärbt. Hier gehen die kleineren Mizellen mit dem Schaum über. Das bedeutet: Für die Bildung eines Schaumes ist eine bestimmte Größe der kolloiden Mizellen optimal. Man sieht auch sonst, daß vielfach beim Zerschäumen die Rückstandslösung sich trübt und etwas sedimentiert, weil zu große Mizellen nicht mit in den Schaum genommen werden.

Aus dem Privatlaboratorium Dr. R. Köppen, Norden in Ostfriesland

Zur Schlickbildung in Küstengewässern

Von R. Köppen

(Eingegangen am 28. August 1950)

Unter Schlick versteht man bekanntlich jene Sedimentierungen in küstennahen Gewässern, die man weniger nach der chemischen Zusammensetzung als nach der Größe der Teilchen charakterisiert. Es handelt sich dabei um jene ca. 50/1000 mm großen und kleineren Teilchen bis ins Gebiet der Unsichtbarkeit im Mikroskop, die ein spez. Gewicht um 1,8—2,9 zeigen.

Weil für die Flußmündungen, den Hauptablagerungsstätten des Schlicks, jene Tatsache zur Erklärung zur starken Sedimentation[1]) nicht ausreicht, daß bei der geringeren, durch Ebbe und Flut sogar bedingten reversiblen Strömungsgeschwindigkeit und -richtung die Verhältnisse auf mechanischer Grundlage weitgehendst geändert werden, suchte man frühzeitig nach anderen Gründen[2]). Man griff dabei auf jene Tatsache zurück, daß viele kolloide Lösungen und Suspensionen dann ausflocken, wenn man ihre vollständige oder teilweise elektrische Entladung der Einzelteilchen durch erhöhte Salzkonzentrationen bewirkt[3]). Auch in unserem Fall scheint eine Suspension, die man sich aus einer Marscherde oder Polder-Erde, das bedeutet eine alte Schlickablagerungsstätte, mit reinem Wasser bereitete, zum Teil sehr haltbar. Starke Trübungen halten sich tagelang im Wasser. Zum Teil befinden sie sich sogar in einem wahren Sedimentations-Gleichgewicht. Dabei besteht eine große Empfindlichkeit gegen geringe Salzzugaben aller Art. Bereits bei einer Kochsalzkonzentration von 0,1 Promille beginnt beispielsweise die Erde eines alten Deiches bei Norden[4]), von der in destilliertem Wasser aufgeschwämmt sich eine graue, beständige Suspension gebildet hatte, auszuflocken.

Nun ist tatsächlich der Salzgehalt in der Brackwasserzone, in der sich die Ablagerung des Schlicks vollzieht, sehr viel höher. Brackwasser enthält Salzkonzentrationen in der Größenordnung um 1%. Dieser Wert liegt auch über den Größenordnungen, die wirksam für Zinnsäuresole nach den klassischen Arbeiten von E. Heinz[5]) sind oder, wie sie von Bedeutung sind bei Kaolinen und Tonen[6]), also verwandten Stoffen der hier betrachteten Sedimente. Eine weitere überraschende Tatsache ergibt ein Versuch. In dem Gebiet der Ems oberhalb der Haupt-Schlickablagerungsstätten[7]) ist im Wasser eine beständige, feinteilige, graue Tonsuspension aufgeteilt. Diese Suspension ist unempfindlich gegen Zugaben von Kochsalz. Das Salz wirkt nicht ausflockend. Dies alles widerspricht den Vorstellungen, die man sich bisher von den Vorgängen und Gründen der Schlicksedimentation machte, so sehr, daß das Wasser- und Schiffahrtsamt von Emden auf Veranlassung der Forschungsstelle Norderney den Auftrag zu Untersuchungen auf kolloidchemischer Grundlage gab.

Im Interesse einer guten Übersicht über die Verhältnisse wurde mit geeigneten Modellversuchen an zum Teil chemisch definierten Stoffen im Laboratorium begonnen. In der Annahme, daß Humusstoffe eine wichtige Rolle bei den zur Debatte stehenden Verhältnissen spielen, wurden Versuchslösungen von huminsauren Alkalisalzen hergestellt. Im wesentlichen kamen zwei Lösungsarten zur Anwendung:

1. Das Filtrat aus einer mit 2 proz. Sodalösung ausgekochten, feuchten Moorerde,
2. das Filtrat aus einem mit Sodalösung behandelten Blauschlick, der aus dem Dollart ausgebaggert war.

Beide Filtrate zeigen grundsätzlich die gleichartigen Wirkungen in kolloidchemischer Hinsicht. Gibt man zu reinen Kaolin-Aufschwämmungen in destilliertem Wasser relativ wenig gelöste Humuslösung, so ist eine bemerkenswerte Schutzwirkung auf die Suspensionen bzw. kolloiden Lösungen festzustellen. Geringe Mengen Humusstoffe, zum Beispiel etwa 5% des im Wasser befindlichen festen Tones, verhindern bereits die Koagulation durch 3 proz. Kochsalzlösung oder durch Meerwasserzusatz. Reinste Kaoline oder die bereits erwähnte Deicherde verhalten sich gleich. Dieser Befund

[1]) Donau, Kolloidchem. Beihefte **1**, 1 (1909).
[2]) Andrée, Geolog. Arch. II, 6; W. A. Johnston, J. Geol. **30**, 115 (1922); Bodé, Festschrift der Naturforsch. Ges. 97 (Emden 1915).
[3]) Zsigmondy, R., Zur Erkenntnis der Kolloide 165 (Leipzig 1905).
[4]) Alter Sieldeich der Stadt Norden, teilweise abgetragen.
[5]) Heinz, E., Inaug. Diss. 27 (Göttingen 1914).
[6]) DRP. 689 949, Zettlitzer Kaolinwerke; Forch, Ann. Hydrogr. **1912**, 40.
[7]) Zwischen Jemgum und Leda-Mündung.

ist sehr wichtig. Denn die norddeutschen Flüsse bekommen meist vor Eintritt in die Marschgebiete wesentliche Zuflüsse aus den Mooren. Bekanntlich zeigen solche Wässer durch ihre braune Farbe schon den Gehalt an Humusstoffen an. Eine pH-Messungsreihe, die bei einer vom Schiffahrtsamt Emden unternommenen Fahrt gemacht wurde, zeigte für die Emszuflüsse schwache, aber charakteristische Änderungen der Hydroxylionen-Konzentration. Während das Emswasser oberhalb der Schlickablagerungsstätten Werte von 6,3—6,5 zeigt, werden bei Zuflüssen oberhalb der starken Wassertrübe des Flusses oberhalb des Gebietes um Leer pH-Werte von ca. 6,0 gemessen. Im gleichen Gebiet, schätzungsweise 1 km östlich von der Ems, zeigt die Probe eines Abzuggrabens mit braungelbem Moorwasser den pH-Wert 5,9. Dieses Wasser zeigte in gleicher Weise eine Schutzwirkung[8]) auf Kaolin bzw. Tonsuspensionen wie die anfangs genannten künstlichen Lösungen mit Humusstoffen. Damit dürfte in einwandfreier Weise geklärt sein, warum aus dem grauen Emswasser durch Salzzugabe die Tonteile nicht ausfallen. Sie sind durch Humussäuren geschützt.

Bei diesen Erkenntnissen scheint es unverständlich, warum es in der Brackwasserzone dennoch zu Ablagerungen kommt. Nach vielen Versuchen im Laboratorium wurde nun folgende Beobachtung gemacht. In Gemischen von durch Humusstoffe geschützten Ton-Suspensionen mit Seewasser trat eine Ausflockung bei Zusatz von wenig Ammoniak ein. Weiter zeigte sich, daß die Ammoniakwirkung lediglich auf der erhöhten Konzentration der Hydroxylionen beruhte. Wurde das Seewasser durch Kochsalzlösung ersetzt, so trat die Wirkung nicht ein. Weitere Versuche zeigten, daß Magnesiumhydroxyd für die Ausflockung verantwortlich war. Reines Magnesiumhydroxyd machte, wenn eine kleine Menge 1 Minute mit der Suspensionslösung geschüttelt war, die Schutzwirkung der Humusbestandteile zunichte. In Aufschwämmungen von frisch gebaggertem Schlick ist das Wasser schwach alkalisch. Bei unseren Messungen betrug der pH-Wert zum Beispiel 7,8, er kann aber auch noch höher sein. Ferner zeigte Nesslers Reagenz stets Ammoniak an, es handelt sich dabei um Zersetzungsprodukte der zahlreichen organischen Stoffreste. Bekanntlich ist in den Brackwasserzonen ein reiches Leben vertreten, eine Tatsache, die einen hohen Stoffwechselabbau zur Folge hat. So tritt in geringen Mengen, aber stetig, Ammoniak und damit Magnesium als Hydroxyd auf und dieses hebt langsam die Schutzwirkung der Humusstoffe auf. Es treten kleine Tonteilchen zu größeren zusammen und sedimentieren.

Ob außer Humusbestandteilen in ähnlicher Weise auch andere organische Bestandteile, ev. auch solche, die aus dem Meere stammen, wirksam sind, ist noch ungewiß. Weiterhin ist bisher auch nicht entschieden, ob für das Auftreten von Magnesiumhydroxyd auch andere Stoffwechselvorgänge neben der Ammoniakbildung verantwortlich sind. Der Verbrauch von Sauerstoff aus Sulfaten bei anaeroben Vorgängen würde beispielsweise die Hydroxylionen-Konzentration gleichfalls erhöhen.

Wichtig und neu erscheint heute die durch das Experiment bewiesene Erklärung, daß die Anhäufung des Schlicks in der Brackwasserzone durch eine Veränderung des Schutzkolloids erfolgt. Dabei ist, um auf einen Hinweis zu Beginn dieser Abhandlung zurückzukommen, die wirkliche Zusammensetzung der Suspensionsteilchen von untergeordneter Bedeutung. Lediglich die Aufnahmefähigkeit der Oberfläche für das Schutzkolloid wirkt neben dem Teilchengewicht und -Gestalt entscheidend.

Obgleich bekanntlich Kalziumionen bei genügender OH-Ionenkonzentration gleichfalls stark fällend auf Humusstoffe wirken, konnte bei den Verhältnissen in den Brackwasserzonen experimentell keine wesentliche Bedeutung des im Seewasser vorkommenden Gipses oder Kalziumkarbonates festgestellt werden.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaften sei an dieser Stelle für die Überlassung elektrotechnischer Geräte gedankt, die mit zur experimentellen Ausführung der Arbeit benutzt wurden.

Zusammenfassung:

Die Sedimentation von Schlick in den Brackwasserzonen ist weder durch Nachlassen der Strömungsgeschwindigkeit noch durch die ausflockende Wirkung von Salzen auf Suspensionen mit Herabsetzung der Teilchenpotentiale vollständig zu erklären. Bisher wurde nicht beachtet, daß die als Schutzkolloid auf Suspensionen wirkenden Humusstoffe in Küstennähe durch Magnesiumhydroxyd eine Veränderung erfahren, die ihre Wirkung als Schutzkolloide aufheben. Die aus dem Seesalz zur Bildung von Magnesiumhydroxyd nötige Hydroxylionen-Konzentration läßt sich durch biologische Stoffwechselprozesse erklären.

[8]) Zsigmondy, R., Kolloidchemie 5. Auflage 227 (Leipzig 1925).

Wissenschaftliche Kurzmitteilungen

Mit dieser Abteilung beabsichtigen Herausgeber und Verlag allen Fachkollegen durch ***kurze, vorläufige Mitteilungen eine rasche Sicherung der Priorität*** *in den einschlägigen Gebieten zu ermöglichen. — Die Manuskripte sollen möglichst einen Umfang von 1 bis höchstens 2 Schreibmaschinenseiten besitzen, keine oder nur ganz wenige Abbildungen enthalten und als* ***„Wissenschaftliche Kurzberichte"*** *bei der Einsendung gekennzeichnet sein. Es wird angestrebt, die eingehenden Notizen jeweils im nächstfolgenden Heft zu bringen, d. h. Erscheinungsfristen von etwa 1½ Monaten nach der Einsendung einzuhalten. Aus diesem Grunde wird um Einreichung von* ***sauber geschriebenem Text, eindeutig leserlichen Formeln und klischierfähigen Abbildungsunterlagen*** *gebeten, damit unter Vermeidung der Autorkorrektur die Durchsicht unmittelbar von den Herausgebern bei der Revision vorgenommen werden kann. — Die volle Verantwortung für den Inhalt dieser Notizen trägt der Autor selbst. Sonderdrucke werden in gleicher Zahl wie bei den Originalarbeiten vom Verlag kostenlos zur Verfügung gestellt. — Eingehende Beiträge zu dieser Rubrik sind an Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/L., Marbacher Weg 15 zu richten.*

Herausgeber und Verlag

Zur Charakteristik der Gallerten

Von R. Auerbach (Neumünster/Holst.) (Eingegangen am 20. August 1950)

An Gelatinegallerten wurden Elastizitätsmodul und Elastizitätsgrenze bestimmt. Ersterer wurde sowohl durch Dilatation wie mittels Durchbiegung gemessen. Die Gallerten befanden sich dabei unter Benzin, um ihr Gewicht teilweise zu kompensieren, da verdünnte Gallerten bereits unter ihrem eigenen Gewicht zu fließen beginnen. Die Elastizitätsgrenze wurde derart bestimmt, daß ein konischer „Pudding" hergestellt wurde, dessen Formänderung unter seinem eigenen Gewicht in Luft zeitlich verfolgt wurde. Aus der gefundenen Vergrößerung seiner Durchmesser in verschiedenen Höhen, zu deren Feststellung man Schablonen mit verschieden großen Kreisausschnitten benutzt, läßt sich graphisch leicht die entsprechende Druck-Fließ-Kurve ermitteln. Ein Unterschied zwischen Proportionalitäts-, Elastizitäts- und Fließgrenze läßt sich dabei nicht feststellen, existiert wahrscheinlich auch nicht. Die Temperatur bei diesen Messungen betrug 23 ... 24° C, lag also dicht unter der Erweichung verdünnter Gallerten. Ähnlich der Viskosität ihrer Lösungen sind die elastischen Werte von Herkunft und Vorbehandlung der Gelatine abhängig. Die Ergebnisse zeigt nachstehende Tabelle:

Konzentr. %	E-Modul kg/mm²	E-Grenze kg/mm²
10	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-6}$
20	$2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-6}$
30	$4 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$
50	1	
100	300	

Im Bereich der verdünnten Gallerten besteht die bekannte quadratische Abhängigkeit des E-Moduls von der Konzentration, darüber hinaus aber erfolgt ein steiler Anstieg.

Die Temperaturkoeffizienten von E-Modul und E-Grenze sind im allgemeinen negativ und sehr groß. Extrapolation auf den E-Modul Null führt bei den verdünnten Gallerten zu Temperaturen von 28 ... 30° C. Bisweilen — aber vorerst ohne Reproduzierbarkeit — werden Maxima des E-Moduls über der Temperatur gefunden. Diese treten besonders dann auf, wenn die Gallerte innere Spannungen aufweist, die entweder durch thermische Behandlung, z. B. Abschrecken im deformierten Zustand, oder durch inhomogene Zusammensetzung, z. B. örtlich verschiedenen Quellungszustand, erzeugt werden können. Das ist von Interesse im Hinblick darauf, daß die Nervenleitung etwa mit der ihrer Elastizität entsprechenden Schallgeschwindigkeit vor sich geht, aber einen positiven Temperaturkoeffizienten aufweist[1]). Es kann angenommen werden, daß diese oberhalb der physiologischen Temperaturen ebenfalls ein Maximum überschreitet.

Ein gänzlich anderes Bild als bei Gelatine ergibt sich beim Quellen von vulkanisiertem Kautschuk — offenbar, weil hier eine verkettete Faserstruktur vorliegt. Ein konkretes Beispiel: Ein Gummifaden ($E \sim 10^{-1}$ kg/mm²) nimmt durch ein Gewicht von 50 g um 20 % seiner Länge zu. Läßt man nun den Faden in Tetrachloräthylen o. a. quellen, so vergrößern sich Querschnitt und Länge. Wiederholt man nunmehr die Messung, so findet man insofern praktisch dasselbe, als 50 g den gequollenen Faden ebenfalls um 20 % seiner — neuen — Länge dehnen. Auf E-Modul umgerechnet bedeutet das eine Abnahme desselben beim Quellen nur im Verhältnis der Querschnittszunahme, gegenüber 6 Dezimalen bei Gelatine.

Ein dritter Versuch bezieht sich auf Schwammgummi. Daß dessen Elastizitätsmodul ($\sim 10^{-2}$ kg/mm²) der gleiche bleibt, wenn man ihn trocken oder naß, d. h. mit Wasser oder einer anderen indifferenten Flüssigkeit getränkt, bestimmt, ist einleuchtend. Seine Kompressibilität dagegen ist eine ganz verschiedene und wird im wesentlichen vom Dispersionsmittel bestimmt. Dieses Verhalten kann als ein grundsätzliches Kennzeichen für Gallerten postuliert werden, mag auch ihre kolloiddisperse Struktur eine beliebig andere sein als diejenige von Schwammgummi.

Die praktische Unabhängigkeit von Kompressibilität und Elastizität bei Gallerten ist vorerst nur als Hypothese zu werten. Die Messung beider Größen und der sie verbindenden Poissonschen Konstanten ist für einen eindeutigen Beweis nicht genau genug ausführbar. Ein anderes Kriterium hierfür wäre das eventuelle Vorliegen zweier Schallgeschwindigkeiten auch im Bereich der verdünnten Gallerten bzw. eine scheinbare große Schalldispersion.

Die Erscheinungen von Diffusion und Synärese deuten ebenfalls auf eine gewisse Selbständigkeit der Struktur gegenüber ihrem Dispersionsmittel hin. Auch Anomalien bei den dielektrischen Verlusten von gequollenem Kautschuk werden auf die Unabhängigkeit von Struktur und Quellungsmittel zurückgeführt[2]).

[1]) Auerbach, R., Kolloid-Z. **113**, 97 (1949).

[2]) Schallamach, A. u. P. Thirion, Trans. Faraday Soc. **45**, 605 (1949)

Bücherbesprechungen

Chemisches Praktikum für Mediziner. Von H. Bode-Kiel und H. Ludwig-Lübeck, 8. Aufl., IX., 131 S. mit 3 Abb. (Berlin, Göttingen, Heidelberg 1948, Springer-Verlag). Preis br. DM 6,60.

Wenn ein Praktikumsbehelf nun schon in der 8. Aufl. vorliegt, so hat er wohl seine Brauchbarkeit erwiesen. Man kann darüber geteilter Meinung sein, ob die wenigen Seiten über theoretische Grundlagen hinreichen; aber man muß erkennen, daß die Versuche, die in diesem Büchlein beschrieben werden, aus der Vielfalt des Stoffes außerordentlich geschickt ausgewählt sind. Ein Mediziner, der diese Versuche — wenigstens größtenteils — selbst durchführt, gewinnt sicher einen guten Einblick in das chemische Geschehen. Für eine Neuauflage wäre vielleicht zu wünschen, daß das Massenwirkungsgesetz vor der elektrolytischen Dissoziation behandelt wird, so daß einige Unklarheiten in der Definition der Elektrolyte und der Pufferwirkung beseitigt werden könnten. — Im ganzen gesehen ist auch die neue Auflage zum Gebrauch im Medizinerpraktikum nur warm zu empfehlen. Holluta (Karlsruhe)

Lehrbuch der Experimentalphysik zum Gebrauch bei akademischen Vorlesungen und zum Selbststudium. I. Band Mechanik, Akustik, Wärmelehre. Von L. Bergmann und C. Schaefer früher Breslau, 2. u. 3. Auflage, 622 Seiten, mit 643 Abb. (Berlin 1945, Walter de Gruyter & Co.). Preis brosch. DM 20,—.

Die im wesentlichen unveränderte Neuauflage des erstmals 1943 erschienenen Buches behandelt die im Titel genannten Gebiete der Experimentalphysik etwa in dem Umfange der akademischen Grundvorlesungen. In systematischer Reihenfolge werden die Grundbegriffe und Elementargesetze der klassischen Mechanik dargestellt; ein Kapitel über Molekularphysik schließt sich an. Es folgt als Grundlage für die Akustik ein Abschnitt über allgemeine Wellenlehre. Der zweite Teil des Buches bietet eine sehr tiefgehende Einführung in die Wärmelehre. Dank langjähriger Vorlesungserfahrungen der Autoren zeichnet sich das Buch durch sorgfältige Auswahl des Stoffes und klare, elementar gehaltene Darstellung aus. Es werden nur die von der höheren Schule her bekannten mathematischen Hilfsmittel benutzt. Besonders angenehm für den Anfänger sind die Ausführlichkeit und Klarheit des Textes und die zahlreichen wohldurchdachten Abbildungen. Das Buch eignet sich nicht nur für den eigentlichen Physiker, sondern wegen seiner elementaren Darstellungsweise vor allem auch für den, dem die Physik nur Nebenfach ist oder der sich aus Liebe zu den Naturwissenschaften mit ihr näher befassen will, ganz vorzüglich. Die Zahl von guten Lehrbüchern der Experimentalphysik ist nicht sehr groß. Die vorliegende ausgezeichnete Darstellung füllt eine empfindliche Lücke aus. A. Schmillen (Gießen/Lahn)

Einführung in die höhere Mathematik und ihre Anwendungen. Ein Hilfsbuch für Chemiker, Physiker und andere Wissenschaftler. Von E. Asmus-Marburg, XV/400 Seiten (Berlin 1947, Walter de Gruyter u. Co.). Preis brosch. DM 20,—.

Die Entwicklung der Chemie in den letzten 50 Jahren ist durch eine ständig zunehmende Verwendung physikalischer und mathematischer Methoden gekennzeichnet. Eine gründliche Ausbildung in der physikalischen Chemie ist daher heute für den Studierenden der Chemie unerläßlich, und die zweckmäßige Übermittlung der dazu erforderlichen mathematischen Kenntnisse ist ein ernstes didaktisches Problem. Es ist dadurch umschrieben, daß einerseits bei den gegenwärtigen Studienplänen ein systematisches Studium der Mathematik für den Chemiker aus zeitlichen Gründen nicht möglich ist, daß er aber andererseits neben einem gewissen formalen Rüstzeug (dessen Umfang durch die Anwendungen ziemlich eindeutig gegeben ist) ein genügendes allgemeines Verständnis erwerben muß, das eine hinreichende Sicherheit in dem richtigen Gebrauch der formalen Regeln gewährleistet.

Im einzelnen läßt ein solches Problem naturgemäß verschiedene Lösungen zu. Unter allen Umständen muß aber von jedem derartigen Versuch verlangt werden: Klarheit in der Definition der grundlegenden Begriffe, mathematische Sauberkeit, welche (u. U. notwendige) Lücken der Beweisführung nicht vertuscht, sondern ausspricht und die Gültigkeitsgrenzen der Rechenregeln klar umschreibt, schließlich stoffliche Vollständigkeit im Hinblick auf das, was der Chemiker zum Verständnis der physikalischen Chemie wirklich braucht.

Betrachtet man unter diesen Gesichtspunkten das in der Reihe „Arbeitsmethoden der modernen Naturwissenschaften" erschienene Buch von Asmus, so kann man sich einer beträchtlichen Enttäuschung kaum erwehren. Die Definitionen der für die höhere Analysis grundlegenden Begriffe (Zahlenfolge, Grenzwert, Konvergenz, Stetigkeit etc.) kann man noch nicht einmal als falsch bezeichnen, es sind überhaupt keine Definitionen, und der Lernende kann nicht einmal ersehen, worum es sich eigentlich hier handelt. Die Rechenregeln sind keineswegs so formuliert, daß bei der Anwendung auch nur in einfacheren Fällen Fehler vermieden würden (z. B. Bestimmung des Wendepunktes, Rechnen mit Reihen, Näherungsverfahren etc.). Was schließlich die Auswahl des Stoffes betrifft, so ist sie selbst für die bescheidensten Ansprüche des Chemikers völlig unzureichend. Dinge, die dem Studenten bereits von der höheren Schule bekannt sind, werden in großer Breite (aber nicht von einem höheren Gesichtspunkt aus) behandelt. Dagegen werden zahlreiche Gegenstände, die in der physikalischen Chemie auf Schritt und Tritt benötigt werden, entweder überhaupt nicht gebracht (Analytische Geometrie der Ebene und vor allem des Raumes, Grundbegriffe der Kombinations- und Wahrscheinlichkeitsrechnung, Auflösung von Systemen linearer Gleichungen, mehrfache Integrale, einfachere Differentialgleichungen) oder in völlig unzulänglicher Weise behandelt (insbesondere Reihen).

Nach Ansicht des Referenten muß man jeden Studenten, der sich ernsthaft um wissenschaftliche Erkenntnis bemüht, davor warnen, ein derartiges Buch als „Einführung in die höhere Mathematik" zu benutzen.

Wenn er aber die grundlegenden Kenntnisse sich anderweitig erarbeitet hat, mögen die zahlreichen Anwendungsbeispiele in dem Buche von Asmus ihm wohl den praktischen Gebrauch dieser Kenntnisse erläutern und helfen, die Brücke zur chemischen Praxis zu schlagen. So verstanden, mag das Buch manchen Nutzen im Unterricht stiften. A. Münster (Frankfurt/Main)

Die chemischen Voraussetzungen des Lebens. Von E. Lehnartz-Münster/W. (Sonderdruck aus dem Handbuch der Biologie Band 1: Allgemeine Biologie. 48 Seiten mit 13 Abb. u. 8 Tab.) (Potsdam 1948, Akademische Verlagsges. Athenaion). Preis br. DM 2,—.

Verf. gibt einen knappen und doch inhaltreichen Überblick des chemischen Aufbaues des Organismus und seiner Bedeutung für die Lebensvorgänge. Er gliedert sich in drei Hauptteile: die anorganischen Bausteine des Körpers, die organischen Bau- und Betriebsstoffe, die Wirkstoffe. Der Text ist geradezu ein Vorbild dafür, wie ein Forscher, der sein Gebiet bis in die letzten Winkel beherrscht und über reiche Lehrerfahrung verfügt, ein Gesamtbild entwerfen kann, das bei aller Strenge der Darstellung doch allgemein verständlich bleibt und das Wesentliche auf das deutlichste hervortreten läßt. Ein besonderes Lob verdienen die reichlich beigegebenen und sehr übersichtlich dargebotenen Konstitutionsformeln.

W. J. Schmidt (Gießen)

The chemistry of organic medicinal products. (Die Chemie der Arzneistoffe). Von Glenn L. Jenkins-Purdue und Walter H. Hartung-North Carolina, IX, 745 Seiten mit 74 Tab. (New York 1949, John Wiley and Sons, London, Chapman and Hall, Ltd.). Preis geb. $ 7,50.

Das vorliegende Buch stellt einen Grundriß des organischen Teils der pharmazeutischen Chemie dar. In der vom chemischen Standpunkt gegebenen Einteilung werden zunächst die Darstellungsweisen und Eigenschaften der einzelnen Verbindungsklassen und sodann diejenigen der pharmazeutisch bedeutungsvollen Vertreter behandelt. Dem Zweck des Buches entsprechend, das für den fortgeschrittenen Studenten und den in der Praxis stehenden Pharmazeuten bestimmt ist, wird stets auch auf die medizinische Anwendung der einzelnen Stoffe hingewiesen und, soweit dies beim heutigen Stand des Wissens möglich ist, auf die Beziehung zwischen physiologischer bzw. pharmakologischer Wirkung und chemischer Struktur. Vermißt werden lediglich Hinweise auf das analytische Verhalten der einzelnen Stoffe, das gerade den Praktiker im Hinblick auf die Untersuchung und den Nachweis der einzelnen Stoffe interessiert.

Die Tatsache, daß das vorliegende Buch 1941 in erster Auflage erschien, und daß jetzt bereits die 3. Auflage notwendig wurde, zeigt, daß es sich gut eingeführt und bewährt hat, besonders, wenn man berücksichtigt, daß es sich letzten Endes nur an einen relativ kleinen Kreis von Interessenten wendet.

H. Böhme (Marburg/L.)

Principles and practice in organic chemistry. (Grundlagen und Praxis in der organischen Chemie). Von H. J. Lucas-Pasadena, Calif. und D. Pressman-New York, 557 Seiten (New York 1949, John Wiley and Sons, Inc., London, Chapman and Hall, Ltd.). Preis geb. $ 6,—.

Im Gegensatz zu den in Deutschland im Unterricht gebräuchlichen Einführungen in die präparative organische Chemie fällt bei dem vorliegenden, dem gleichen Zweck bestimmten Buch auf, daß die theoretischen Gesichtspunkte viel stärker betont sind. In den einführenden Kapiteln werden einige Grundprinzipien ausführlich und elementar behandelt, wie die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit und der Lage von Gleichgewichten von äußeren Bedingungen, thermochemische und energetische Tatsachen, Löslichkeit und Lösungseffekte. Anschließend wird auf die Praxis der Temperaturmessungen, sowie die gebräuchlichen Methoden zur Reinigung organischer Stoffe eingegangen. Es folgen sodann für die wichtigsten Klassen organischer Verbindungen zunächst die allgemeinen Darstellungsweisen und für einzelne Beispiele aus jeder Klasse bis ins Letzte durchgearbeitete und erläuterte präparative Vorschriften: jedes derartige Kapitel endet mit einer großen Zahl von Fragen, durch deren Beantwortung der Student sich selbst prüfen kann.

Das Buch, dessen Anlage vom didaktischen Standpunkt sehr geschickt ist, schließt mit einem Kapitel, das die Grundprinzipien der qualitativen Analyse organischer Stoffe vermitteln soll. Dieses Kapitel verdiente, um als praktische Anleitung dienen zu können, einen weiteren Ausbau; zu wünschen wäre auch ein weiteres über die quantitative Analyse organischer Verbindungen, deren Durchführung für die Ausbildung in organischer Chemie unerläßlich scheint.

H. Böhme (Marburg/L.)

Vitamine und Hormone. Von H.-A. Schweigart-Hamburg, 132 Seiten mit 12 Taf. (Hannover 1948, Verlag M. u. H. Schaper). Preis br. DM 12,—.

Dem Vorwort nach ist das durch den Titel bezeichnete Sachgebiet für alle diejenigen abgehandelt, die sich im Rahmen anderer Aufgaben hierüber orientieren wollen: für Lebensmittelchemiker, Botaniker, Biologen, Apotheker, Chemiker, Ärzte, für Studierende verschiedener Richtungen, für Diplomlandwirte, Diplomgärtner, Gartenbaupraktiker, Fachleute der Kälteindustrie und Nahrungsmittelfabrikanten. Der Verfasser dieser 132 Seiten hat offenbar beim Quellenstudium keine rechte Sorgfalt walten lassen. Abgesehen davon, daß die Vitamine 107 Seiten einnehmen, und für die Hormone ganze 16 Seiten übrig bleiben, haben sich so viele Entstellungen, verbogene Definitionen, falsche Formelbilder und oberflächliche Literaturzitate angehäuft, daß man das Buch auch bei wohlwollender Haltung nicht empfehlen kann.

H. M. Rauen (Frankfurt/M.)

Abriß der Chemischen Technologie der Textilfasern. Von H. E. Fierz-David u. E. Merian-Zürich, 295 S. mit 107 Abb. und 7 Tafeln mit Färbe- und Druckmustern (Basel 1948, Verlag Birkhäuser). Preis geb. Sfr. 36,50.

Die Verfasser haben das Buch für Studierende bestimmt und daher nur das grundsätzlich Wichtige so darzustellen versucht, daß der Studierende eine Richtlinie für das weitere Studium erhält. Die pflanzlichen und tierischen Fasern folgen der üblichen Einteilung, doch sollten m. E. die synthetischen Fasern nicht unter den künstlichen Fasern eingereiht werden, da ihre Herstellung sie grundlegend von allen übrigen Fasern unterscheidet. Die Veredlung beginnt mit den heute in ihrer großen Bedeutung längst erkannten Textilhilfsmitteln und widmet auch der Wasserpflege eine besondere Abhandlung. Es wird dann die Verarbeitung der Baumwolle und der übrigen pflanzl. Fasern, sowie der tier. Fasern geschildert. Der Abschnitt Färben betrifft alle Faserarten, das Zustandekommen der Färbungen, die praktische Färberei und die gebräuchlichen Maschinen. Endlich kommt die Druckerei der verschiedenen Arten von Fasern zu guter Darstellung. Von der Ausrüstung der Gewebe aus Zellulose und der Wollstoffe seien besonders hervorgehoben die Behandlung der Zellulosefasern gegen das Schrumpfen und der Wolle gegen den Angriff der Kleidermotte, sowie die Prüfung der verschiedenen Echtheiten.

K. Brass (Prag, dzt. Lindau/B.)

„Das Leder“, Fachzeitschrift für die Chemie und Technologie der Lederherstellung, Mitteilungsblatt des Vereins für Gerbereichemie und -technik. Herausgeber: Prof. Dr. A. Küntzel-Darmstadt. (Eduard Roether Verlag Darmstadt). Erscheint monatlich. Preis vierteljährlich DM 10,—.

Mit dieser Zeitschrift wird endlich die Lücke in der gerbereiwissenschaftlichen Berichterstattung geschlossen, die seit Aufhören des Erscheinens des „Collegium“ besteht. Der Herausgeber, Professor Küntzel, der Direktor des Institutes für Gerbereichemie der Technischen Hochschule Darmstadt und Vorsitzende des Vereins für Gerbereichemie und -technik, hat sich die Aufgabe gestellt, nicht nur die Chemie der Lederbereitung und der damit zusammenhängenden Stoffgruppen, wie Eiweißkörper, Gerbstoffe, Fette, Farbstoffe, Appreturmittel, sondern auch weitgehend die Technologie der Lederherstellung, also die Verfahrenstechnik der einzelnen Gerbvorgänge, das Maschinenwesen, Werkstoffragen, Unfallverhütung usw. zu behandeln. So wendet sich die neue Zeitschrift nicht, wie ihr Vorgänger „Collegium“, nur an den beschränkten Kreis der Gerbereichemiker, sondern insbesondere auch an die große Zahl der im Betrieb stehenden Praktiker. — Das erste Heft, das in geschmackvoller Ausstattung vorliegt, läßt diese Zielsetzung deutlich erkennen. Es enthält neben einer für die Strukturaufklärung des Kollagens aufschlußreichen Arbeit über „Elektronenmikroskopische Kollagenbefunde“ von C. Wolpers, einen „Fortschrittsbericht über die Kontrolle der pflanzlichen Gerbung durch Bestimmung des Salz- und Säuregehaltes von Gerbbrühen“, „Bemerkungen über ein neues Ledertrockenverfahren (Pasting-Verfahren)“, einen ausführlichen Referateteil, Patentberichte, Wirtschaftsberichte usw.

Hj. Grunewald (Darmstadt)

Referate

I. Grenzschichtforschung

Katz, S. M.-Princetown, N. J., **Permanente Hysterese bei der physikalischen Adsorption. Eine theoretische Betrachtung.** (J. phys. coll. Chem. **53**, 166, 1949).

Für das Zustandekommen von Hysteresen in nicht quellbaren Adsorptions-Desorptionssystemen werden bestehende Theorien einer kritischen Betrachtung unterzogen. Über Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Shafrin, E. G. und W. A. Zisman-Washington, **Hydrophobe monomolekulare Adsorptionsschichten aus wäßrigen Lösungen.** (J. coll. Sci. **4**, 571, 1949).

Die vorliegende Arbeit betrifft Studien über die Adsorption von homologen Gliedern primärer Alkylamine aus wäßrigen Lösungen an Pt-Oberflächen. Die Bildung eines hydrophoben Filmes ist abhängig von der Konzentration und vom p_H der wäßrigen Aminlösung. Diese Abhängigkeit wird gedeutet als ein Adsorptions-Desorptions-Phänomen, in dem die Gleichgewichtsbedingungen durch Löslichkeit und Ionisationsgrad der betreffenden Amine gegeben sind. Amine mit kurzen Ketten werden im alkalischen, langkettige im sauren Gebiet stärker adsorbiert. Der Übergang liegt bei Tetradecylamin, das 2 getrennt liegende p_H-Optima für die Filmbildung hat. Es werden Andeutungen über die Bedeutung dieser Untersuchungen für die selektive Adsorption bei der Flotation und den Korrosionsschutz von Metallen gemacht.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Corrin, M. L. u. E. L. Lind, A. Roginsky, W. D. Harkins-Chicago, **Adsorption von Langketten-Elektrolyten aus wäßrigen Lösungen an Graphit von bekannter Oberfläche.** (J. coll. Sci. **4**, 485, 1949).

Die Arbeit gibt Werte der isothermen Adsorption von Na-Dodecylsulfat und K-Myristat aus ihren wäßrigen Lösungen bei 30° und 35° an nahezu aschefreien Graphit von bekannter Oberfläche, die durch Adsorption von Stickstoff bei tiefen Temperaturen bestimmt worden war. Bei beiden Lösungen zeigt sich eine kritische Konzentration, bei der die Adsorptionskurve einen Knick aufweist, was auf Mizellenbildung zurückgeführt wird. Die Adsorption erreicht ein Maximum und fällt dann bei zunehmender Konzentration der wäßrigen Lösung wieder ab. Dieses Maximum ist auch bei der Adsorption von Na-Dodecylsulfat an Polystyrol zu beobachten, und zwar bei der gleichen Konzentration wie bei der Adsorption an Graphit.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Livingston, H. K.-Wilmington, Delaware, **Die Querschnittsflächen von an feste Oberflächen adsorbierten Molekeln.** (J. coll. Sci. **4**, 447, 1949).

Der Berechnung der Querschnittsflächen von 23 an verschiedene feste Oberflächen adsorbierten Molekeln wurde der Wert 15,4 Å² pro Molekel als Standardwert für bei —196° C adsorbierten Stickstoff zugrunde gelegt. Die Werte, die auf isothermen Adsorptionsmessungen auf Grund der Brunnauer-Emmett-Teller-Theorie (J. Amer. chem. Soc. **60**, 309, 1938) basieren, stimmen mit den aus der Dichte und der van der Waalsschen Beziehung berechneten überein.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Crisp, D. J., **Die Stabilität von Strukturen in einer Flüssigkeitsoberfläche.** (Trans. Farad. Soc. **46**, 228, 1950).

Viele Wasserinsekten (etwa Elmidae) behalten auch unter Wasser eine dünne Luftschicht an ihrem Körper. Hierzu dient ihnen eine regelmäßige Anordnung von Haaren, die in genau gleichen Abständen parallel in der Wasser-Luft-Grenzfläche ausgerichtet sind. Ein solches Stabgitter vermag einem Wasserdruck von

$$\Delta p = \gamma / \left(r \cos \Theta + \sqrt{l^2/4 - r^2 \sin^2 \Theta} \right)$$

zu widerstehen (γ = Oberflächenspannung, Θ = Randwinkel flüssig-fest, r = Stabradius, l = Abstand der parallelen Stabachsen). Geringe Verschiebungen einzelner Haare senkrecht zur Oberfläche werden durch rücktreibende Kapillarkräfte wieder ausgeglichen. Gegen Abstandsänderung parallel zur Oberfläche ist aber die Anordnung instabil, indem die Kapillarkräfte die Störung zu steigern bestrebt sind. Gleichzeitig werden die parallel verschobenen Haare durch den äußeren Wasserdruck stärker in vertikaler Richtung beansprucht.

Deshalb müssen die Haare eine genügende Steifigkeit besitzen, wenn die Struktur nicht zusammenbrechen soll; für das Verhältnis Radius r zur Länge h der Haare ergibt die Rechnung als angenäherte Stabilitätsbedingung $r/h > (\Delta p/Y)^{1/4}$ (Y = Elastizitätsmodul der Haarsubstanz). Verf. zeigt, daß die gegen ca. 1 atm. Wasserdruck dichtenden Haarstrukturen der Elmidae diesen Bedingungen angepaßt sind. Die bei ihnen häufig beobachteten Putzbewegungen bezwecken die gleichmäßige Ausrichtung der Wasserschutzhaare.

Für Strukturen, die gegen Regen schützen sollen, gelten etwas andere Bedingungen. Hier ist der Wasserdruck sehr klein, dafür sind bei einzeln liegenden Tropfen die horizontal wirkenden Biegekräfte bedeutend größer als bei vollständiger Flüssigkeitsbedeckung, so daß noch größere Steifigkeit notwendig ist.

Nach Baxter und Cassie (J. Text. Inst. **1945**, 167) werden diese Bedingungen von Entenfedern in idealer Weise erfüllt; Verf. vermutet, daß auch bei vielen Insekten gewisse Haare und Borsten, insbesondere auf den Flügeln, als Regenschutz dienen.

K. Neumann (Gießen)

Katz, W.-Berlin, **Über die Verwendung von Kupferpulver.** (Metall **4**, 81 1950).

An Hand neueren ausländischen Schrifttums werden einige wichtige Grundsätze und Anhaltspunkte für die pulvermetallurgische Verarbeitung von Kupfer- und Kupferlegierungspulvern zusammengestellt. Die Beschaffenheit und Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien, die Sinterbedingungen, die Porosität der Sinterkörper, ihre besonderen Eigenschaften und die Vorteile ihrer Verwendung werden besprochen. Sehr verbreitet ist die Verwendung von Sinterlagern aus Kupferpulver, Zinnbronze, Bleibronze und Messing. Über die technologischen Eigenschaften verschiedener Lagerwerkstoffe und die Herstellung von Sinterlagern wird eine Übersicht gegeben.

Ebenso wie bei kompakt hergestellten Cu-haltigen Eisenlegierungen ist auch bei gesinterten Körpern durch Zugabe von 10—25% Cu eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften möglich. Neben den gesinterten Metallkohlen haben Verbundmetalle mit Wolfram-Kupferpulver für Schaltzwecke Bedeutung erlangt. Unter Umgehung des Schmelzweges wird über die Metallpulver besonders reines Kupfer für besondere Zwecke gewonnen. Eine neue Anwendung der Pulvermetallurgie ist die Herstellung von Filtern aus kugeligen Körnern gleicher Größe mit einem Hohlraumvolumen von ca 40%. Abschließend werden die gebräuchlichen Verfahren zur Herstellung von Kupferpulvern verschiedener Gestalt und Größe zusammengestellt.

F. Peters (Hagen)

Cope, W. F.-National Physical Laboratory, **Die hydrodynamische Theorie der Filmschmierung.** (Proc. Roy. Soc. London **A 197**, 201, 1949).

Eine mathematisch-theoretische Entwicklung der Gleichungen der Filmschmierung aus der allgemeinen hydrodynamischen Gleichung unter der Voraussetzung stetiger Bewegung zwischen zwei parallelen Flächen. Eine Filmschmierung ist nur möglich, wenn entweder die Entfernung zwischen den Oberflächen in Richtung der Bewegung abnimmt (geometrische Keilwirkung), oder wenn die Dicke der Flüssigkeitsschicht in der gleichen Richtung geringer wird (thermische Keilwirkung), wobei Viskositätsveränderungen von großem Einfluß sind.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Prigogine, J. und R. Defay, **Dynamische Oberflächenspannung regulärer Lösungen.** (J. Chim. Physique **46**, 367, 1949).

Ausgehend von dem Gibbschen Modell wird eine statistische Berechnung der freien Oberflächenenergie regulärer Mischungen und Lösungen durchgeführt und ein Ausdruck für die Abhängigkeit der dynamischen Oberflächenspannung vom Mischungsverhältnis abgeleitet. Die experimentelle Prüfung steht noch aus.

H. Corte (Mannheim)

Defay, R., **Versuch einer Thermodynamik dünner Schichten.** (J. Chim. Physique **46**, 375, 1949).

Die in neuerer Zeit entwickelten statistischen Theorien der Grenzflächen führen oft zu Widersprüchen mit der Gibbschen Formel, die im wesentlichen darauf beruhen, daß in der Gibbschen Ableitung die Selbständigkeit der Grenzfläche als neue Phase vorausgesetzt wird. Betrachtet man die Grenzfläche als unselbständige dritte Phase, deren Eigenschaften noch von denen der beiden aneinandergrenzenden Phasen abhängen, so gelangt man zu abweichenden Ergebnissen. Den Berechnungen liegt ein sogen. Blättchenmodell der Grenzflächen zu Grunde, nach dem die Grenzfläche aus einer Reihe dünner Schichten aufgebaut wird, deren Eigenschaften je von allen anderen abhängen und die sukzessive die beiden angrenzenden Phasen verbinden. Mit diesem Modell wird die Thermodynamik der Grenzflächen entwickelt und die Gibbsche Adsorptionsformel abgeleitet. Die Formeln gelten sowohl für den Gleichgewichtszustand als auch außerhalb des Gleichgewichtes.

H. Corte (Mannheim)

Cremer, E., **Adsorptionskräfte und heterogene Katalyse.** (J. Chim. Physique **46**, 411, 1949).

Die Formel für die Freundlichsche Adsorptionsisotherme $a = Kc^n$ (a = Konzentration des adsorbierten Stoffes auf der Oberfläche, c = Konzentration im Gasraum, K und n = Konstante) wird durch eine Verallgemeinerung der Langmuirschen Formel gewonnen. Die Verallgemeinerung beruht auf der Annahme verschieden stark adsorbierender Zentren auf der Oberfläche, wobei deren Zahl mit steigender Adsorptionswärme abnimmt. Durch Adsorptionsmessungen bei Konzentrationen, die noch nicht ausreichen, um die ganze Oberfläche zu bedecken, kann die Verteilung dieser Zentren gewonnen werden. Die Überlegungen, die durch Experimente erhärtet werden, lassen sich auf den Verlauf der heterogenen Katalyse ausdehnen. Die Arrheniussche Gleichung erfährt eine physikalische Deutung, indem die in ihr auftretenden Proportionalitätskonstante proportional der Zahl der aktiven Zentren gesetzt wird.

H. Corte (Mannheim)

Pardun, H. und R. Kuchinka-Hamburg-Harburg, **Zur Kenntnis des Einflusses der Katalysatoren auf die Fettsäurebildung bei der Paraffinoxydation.** (Erdöl u. Kohle **3**, 109, 1950).

Die Verfasser führen eine systematische Untersuchung über die Wirkung einfacher und gemischter Katalysatoren auf die Geschwindigkeit der Oxydation und die Zusammensetzung der Endprodukte der Oxydation von Paraffinen durch Luftsauerstoff durch. Aus schon bekannten Untersuchungen kann über den Mechanismus der Oxydation mit großer Wahrscheinlichkeit geschlossen werden, daß zunächst nur durch die thermische Behand-

lung eine Aktivierung bestimmter H-Atome der Paraffinmolekeln erfolgt. Dann schiebt sich durch Katalysatoren beschleunigt eine O_2-Molekel zwischen ein Kohlenstoffatom und das aktivierte Wasserstoffatom. Die dadurch entstehenden Peroxyde sind unbeständig und lagern sich z. T. in Fettsäuren und z. T. in die unerwünschten Oxysäuren und andere Nebenprodukte um. Deren Zahl und der Abbau höherer Fettsäuren in niedrigmolekulare nehmen mit steigender Oxydation zu. In einer Tabelle werden die metallischen Katalysatoren zusammengestellt, deren Wirkung bis 1944 untersucht wurde. In den Versuchen der Verfasser wird Fischer-Tropsch-Gatsch bis zur Säurezahl 50 oxydiert und die Zeit festgestellt, die dazu bei Zusatz verschiedener Katalysatoren erforderlich ist. Diese sind stets die Metallstearate, bis auf $KMnO_4$. Die Wirkungen der einfachen Katalysatoren und ihrer Gemische werden ausführlich beschrieben und in Tabellen zusammengefaßt. Die Oxydationszeit betrug ohne Katalysator 35,5 St., beim stärksten Katalysator Co 9,0 und steigend in der Reihenfolge Mn, Fe, Ni, Ce, Ti, Pb, Th, Zr, Sn, beim Ca 32 St., während Na die Zeit auf 58 St. verlängerte. Das gilt für 1%. Soweit die Katalysatoren gut löslich sind, ist die Wirkung proportional der Konzentration. Viele Mischungen geben bedeutend kürzere Oxydationszeiten, als die Komponenten in gleicher Menge. Sie beträgt z. B. bei 0,4% Na + 0,1% Mn nur 11,0 St. und beim Dreistoffkatalysator mit 0,2% Na + 0,15% Mn + 0,15% Pb nur 9,5 St. Dieser hat auch die beste lenkende Wirkung, während die Einstoffkatalysatoren keine lenkende Wirkung haben, so daß bei ihnen z. B. das Verhältnis von Oxysäuren zu Fettsäure konstant ist.

A. v. Antropoff (z. Zt. Ebstorf, Hann.)

Troesh, A.-Lyon, **Die Anwendung der kinetischen Gesetze der Ad- und Desorption zur Beurteilung von Katalysatoren.** (J. Chim. Phys. **46**, 148, 1950).

Die Adsorption und die Ad- und Desorptionsgeschwindigkeiten von H_2 und CH_4 an den für die Fischer-Synthese gebräuchlichen Ni-Al-Mn-Katalysatoren werden bestimmt, um ein Bild von der Aktivität der Oberfläche zu gewinnen. Wenn nicht anders angegeben, werden die Messungen bei 170° C ausgeführt. Der Sättigungswert des H_2 ist 7—10 mal so groß wie des CH_4, obgleich die Molekeldurchmesser fast gleich groß sind. Für CH_4 gilt die einfache Langmuirsche Gleichung bis auf die kleinsten Drucke, bei denen die Adsorption etwa 50 mal größer ist, als die Gleichung ergibt, was auf Stellen sehr hoher Aktivität deutet, die schnell, wahrscheinlich von Dissoziationsprodukten des Methans besetzt werden. Die H_2-Adsorption kann durch eine Langmuirsche Gleichung mit 3 Summanden dargestellt werden. Die Geschwindigkeit der Adsorption des Methans ergibt für die Funktion $\ln (p_0 - p_e)/p_0 (p - p_0)$ eine Gerade, woraus folgt, daß die Oberfläche für Methan homogen ist. Für H_2 zerfällt sie in 2 Gerade von verschiedener Neigung, was auf 2 Teile der Oberfläche mit verschiedenen Aktivitäten deutet. Bei der Desorption des adsorbierten Methans erhält man reinen Wasserstoff. Bei Wiederholung des Versuches mit derselben Probe ist die Adsorption durch ausgeschiedenen C herabgesetzt. Noch mehr bei unvollständiger Desorption durch die Besetzung der aktivsten Stellen mit Wasserstoff. Aus dem Verhältnis der Gesamtzahl der Stöße der Methanmolekeln zur Zahl der wirksamen Stöße ergibt sich die Aktivierungsenergie zu 17000 cal/Mol. Zur Bestimmung der Aktivierungsenergien der Desorption des H_2 werden die Desorptionsgeschwindigkeiten von 175—450° bestimmt und aus diesen nach Arrhenius die Aktivierungsenergien. Sie steigen mit der Temperatur von 9000 bis 22000 cal/Mol, was darauf zurückzuführen ist, daß nur bei den höchsten Temperaturen der durch die aktivsten Stellen gebundene H_2 desorbiert wird. An 2 Proben von Katalysatoren wird gezeigt, daß für die hydrierende Wirksamkeit eines Katalysators nicht die maximale Aktivität maßgebend ist, sondern das Verteilungsverhältnis zwischen Stellen kleinerer und größerer Aktivität. A. v. Antropoff (z. Z. Ebstorf, Hann.)

Teichner, S.-Lyon, **Ein Vergleich zwischen den Isothermen der Adsorption von Stickstoff und Butan.** (J. Chim. Phys. **47**, 118, 1950).

Der Montmorillonit, an dem die Messungen ausgeführt werden, ist ein Silikat von der Zusammensetzung Al_2O_3, $4SiO_4$, H_2O, dessen Struktur an Glimmer erinnert. Die SiO_4-Tetraeder bilden Blättchen, zwischen denen die Al-Atome und OH-Gruppen eingelagert sind. Durch Zusammenlagerung solcher Blättchen entstehen die primären Partikeln. Während H_2O-Molekeln zwischen die Blättchen eindringen können, werden N_2 bei —195 und Butan bei 0° nur von den Außenflächen der Partikeln adsorbiert.

A. v. Antropoff (z. Zt. Ebstorf-Hann.)

Jungers, J. C. und F. Coussemant-Louvain, Belg., **Der Einfluß der Adsorption auf den Charakter katalytischer Reaktionen.** (J. Chim. Phys. **47**, 139, 1950).

Es wird über eine Reihe von Arbeiten des Verfassers mit Mitarbeitern über den Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und den Adsorptionskoeffizienten der Komponenten berichtet. Für binäre Reaktionen wird angenommen, daß ein Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit vorliegt, wenn die Konzentrationen beider Komponenten in der adsorbierten Schicht gleich sind. In der Gasphase wurde die Reduktion von CO zu CH_4 durch H_2 (bei gleicher Konzentration in der Gasphase verläuft die Reaktion mit D_2 entsprechend seinem größeren Adsorptionskoeffizienten schneller als mit H_2!) und die Hydrierung von Benzol zu Zyklohexan untersucht, in flüssiger Phase die Hydrierung von Azetylen und Phenol und die Dehydrierung von Zyklohexan durch die Übertragung von H auf CO_2 oder Azetylen.

A. v. Antropoff (z. Zt. Ebstorf-Hann.)

Besson, P. und J. Sanlaville-La Chambre, **Über die Möglichkeit der Anwendung einer Methode zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche durch die Adsorption aus flüssiger Lösung.** (J. Chim. Phys. **47**, 108, 1950).

Die komplizierte und zerbrechliche Apparatur verhindert eine allgemeine Einführung der BET-Methode (Tieftemperatur-Adsorption) zur Oberflächenbestimmung von Adsorbentien und Katalysatoren in Fabriken. Die Verfasser wollen daher die BET-Methode auf die viel einfachere Bestimmung der Adsorption aus Lösungen umstellen. Die Ergebnisse mit Jod-Jodkali-Lösungen und Azetylenruß stimmen gut mit den Bestimmungen überein, die mit N_2 bei —195 und elektronenmikroskopisch ausgeführt wurden, vorausgesetzt, daß das Adsorbens vorher thermisch desorbiert war.

Ein Fehler ist nur, daß die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes etwa 7 Tage erfordert. Beim gleichen Adsorbens stimmen die Zahlen aber auch noch gut überein, wenn das adsorbierte Jod schon nach 1 Std. bestimmt wird. Bei anderen Adsorbentien gehen die Werte stark auseinander.
A. v. Antropoff (z. Zt. Ebstorf-Hann.)

Taylor, H. S.-Princeton, N. J., **Die Heterogenität katalytischer Systeme unter dem Gesichtspunkt der Chemisorption und der chemischen Kinetik.** (J. Chim. Phys. **47**, 122, 1950).

Ein zusammenfassender Bericht und Diskussion über die Arbeiten des Verfassers mit seinen Mitarbeitern und anderer Forscher über die Adsorption und Desorption von H_2 und N_2, sowie die Austauschreaktionen von H_2—D_2, CH_4—CD_4 und NH_3—ND_3 an Katalysatoren.
A. v. Antropoff (z. Zt. Ebstorf-Hann.)

Escard, J.-Paris, **Der Einfluß der fortschreitenden Dehydration auf die Oberflächengröße des Montmorillonites.** (J. Chim. Phys. **47**, 113, 1950).

Aus einem natürlichen Montmorillonit-Ton wurden durch Behandlung mit Säure und darauffolgende Neutralisation mit Soda, bzw. Kalk zwei Proben hergestellt, die sich nur durch ihre Kationen Na^+, bzw. Ca^{++} voneinander unterschieden. Beide Proben wurden bei bis 900° C steigenden Temperaturen im Vakuum entwässert und schrittweise der restliche Wassergehalt und die zugehörigen für N_2 zugänglichen Oberflächen bestimmt. Beim Natrium-M. steigt die Oberflächenkurve mit der Entwässerung auf ein Maximum bei etwa 300°, um bei 900° auf 0 zu sinken. Der Kalzium-M. gibt ein Maximum bei 70° und ein zweites bei 300°. Die Zusammenhänge zwischen Entwässerung, Kristallstruktur, Zu- und Abnahme der Oberfläche, deren Versperrung durch H_2O-Molekeln, Adsorption und Hysteresis bei der Desorption werden eingehend erklärt.
A. v. Antropoff (z. Zt. Ebstorf-Hann.)

Bartell, F. E. und G. C. Dodd-Ann Arbor, **Die bestimmten Oberflächengrößen von Kohlenstoff- und Karbidpulvern, aus der Adsorption von N_2.** (J. Phys. and Coll. Chem. **54**, 114, 1950).

Die Verfasser haben die Adsorption von Stickstoff an sorgfältig gereinigten krystallinen Pulvern von 4 Arten Graphit, Ruß (furnace black), Diamant und Siliziumkarbid bei 78° K. bis zu relativen Drucken von 0,6 bestimmt. Während alle Adsorbentien bis auf den Diamant ein normales Verhalten zeigen, stellt sich bei diesem das Adsorptionsgleichgewicht langsam ein, und die Desorption erfolgt mit einer Hysteresis, wie das für eine aktivierte Adsorption charakteristisch ist. Die Versuchsergebnisse stimmen mit der vereinfachten, linearen B. E. T. (Brunauer, Emmet u. Tafel) Gleichung, in der die Zahl der Molekelschichten $= \infty$ gesetzt ist, bis zu rel. Drucken von 0,35, bei Karbid und Diamant bis 0,25 gut überein. Noch besser stimmen die vollständige B. E. T. Gleichung mit $n = 3$ bis $n = 5$ und die aus dieser abgeleitete lineare Gleichung von Harkins und Jura. Nur beim Siliziumkarbid und Diamant zerfällt die Gerade in je 2 Abschnitte mit verschiedener Neigung. Mit Hilfe der 2 B. E. T. Gleichungen und der Gleichung von Harkins und Jura werden die spezifischen Oberflächen der Adsorbentien berechnet. Wie die folgende Übersicht zeigt, stimmen die erhaltenen Werte befriedigend überein:

Graphit B 27, 26, 24, Graphit C 100, 111, 105, Graphit D 21, 21, 21, Graphit E 8,3, 9,1, 7,8, Furnace black 27, 28, 26, Siliziumkarbid 4,0, 3,8, 3,8 oder 4,3, Diamantstaub 9,1, 9,2, 9,2 oder 11,5.
A. v. Antropoff (z. Zt. Ebstorf-Hann.)

Troesch, A.-Lyon, **Die kinetischen Gesetze der Adsorption und der Desorption.** (J. Chim. Phys. **47**, 145, 1950).

Für die Geschwindigkeit der Adsorption gilt bei homogener Oberfläche und konstantem Volumen des Gases die integrierte Gleichung

$$\ln\left[(p+p_a)(p_o-p_e)/(p_o+p_a)(p-p_e)\right] = K_1(p_e+p_a)t/N$$

In ihr bedeuten p_0 den Anfangsdruck, p_e den Gleichgewichtsdruck, p den Druck zur Zeit t, N die Molekelzahl bei vollständiger Besetzung, K_1 die Kondensationskonstante und ist $p_a = K_2 p_0 / K_1 p_e$ mit der Verdampfungskonstanten K_2. Falls die Menge des Katalysators klein und das Gasvolumen groß ist, vereinfacht sich die Gleichung zu

$$\ln\left[p(p_o - p_e)/p_o(p - p_e)\right] = K_1 p_e t/N$$

Die Gleichung gilt für Methan bei 170° C an einem Ni-Mn-Al-Kieselgur-Katalysator, bis $^3/_4$ des Methans adsorbiert sind. Dann versagt sie, weil das Methan sich zersetzt. Für H_2 gilt sie nicht, was auf die Inhomogenität der Oberfläche für H_2 zurückzuführen ist. Eine entsprechende Gleichung wurde für die Desorption bei konstantem Druck abgeleitet. Sie konnte aber weder für Methan noch für H_2 bestätigt werden.
A. v. Antropoff (z. Zt. Ebstorf, Hann.)

Nestler, F. H. und H. G. Cassidy-Yale, **Die Adsorption von niedrig-molekularen Fettsäuren durch Aktivkohle. Die Anwendung der Chromatographie zur Gewinnung der Adsorptionsisothermen.** (J. Amer. Chem. Soc. **72**, 680, 1950).

Die Verfasser bestimmen durch „Frontanalyse" die Adsorptionsisothermen bei Zimmertemperatur von Essig-, Propion- und Buttersäure und den binären Mischungen von Essig-Propionsäure und Propion-Buttersäure in ihren wässerigen Lösungen. Hierzu werden die „Schwellengewichte" d. h. das Gewicht des Lösungsmittels bis zum Durchbruch der schwächer adsorbierten Säure und der Lösung bis zum Durchbruch der stärker adsorbierten Säure und die zugehörigen Konzentrationen bestimmt. Aus diesen Daten werden sowohl die Isothermen der einfachen Säuren, als auch der Komponenten der binären Säuremischungen berechnet. Die Isothermen der drei Säuren von 0 bis fast 100% zeigen Maxima und nähern sich mit steigenden Konzentrationen dem Wert 0. Daß die Langmuirsche Gleichung vollständig versagt erscheint dem Referenten als natürlich, da diese die „absolute" Adsorption betrifft und zu einem maximalen Sättigungswert führt, nicht aber zum Wert 0 der „differentiellen" Adsorption für eine 100 proz. Lösung. Aber auch die Freundlichsche Gleichung gilt nur von 0,005 bis höchstens 1,5%. In diesem kleinen Bereich folgen auch die Isothermen der Komponenten der binären Gemische dieser Gleichung. Die Adsorption jeder Säure wird aber durch die Anwesenheit der zweiten Säure stark herabgesetzt. Die logarithmierten linearen Isothermengleichungen verlaufen aber für jede Säure allein und in der Mischung parallel. Läßt sich die Adsorption jeder Komponente der binären Mischungen aus den Isothermengleichungen der reinen Komponenten, bzw. deren Konstanten berechnen? Glückauf (J. Chem. Soc.

1321, 1947) hat diese Frage durch die Aufstellung je einer Gleichung für jede Komponente zu lösen versucht, indem die Gleichgewichtskonzentration jeder Komponente als Funktion der adsorbierten Mengen beider Komponenten den Konstanten für jede reine Komponente und einer gemeinsamen neuen Konstanten dargestellt ist. Diese Beziehung wird auch durch die vorliegenden Ergebnisse einigermaßen gut befriedigt, jedoch nur, wenn die neue Konstante nicht nach Glückauf berechnet, sondern für jede Gleichung empirisch ermittelt wird. A. v. Antropoff (z. Zt. Ebstorf/Hann.)

Rideal, E. K. und B. M. W. Trapnell-London, **Die Adsorption von Wasserstoff durch Wolfram und der Mechanismus der Parawasserstoffkonversion an der Wolframoberfläche.** (J. Chim. Phys. **47**, 126, 1950).

Bonhoeffer und Farkas nahmen an, daß die Konversion des Parawasserstoffs zu Orthowasserstoff an Wolfram nach dem Mechanismus

$$2\,W + p - H_2 \rightleftarrows 2\,WH \rightleftarrows 2\,W + o\text{-}H_2$$

erfolgt. Dagegen nahm Roberts an, daß die HW-Molekeln nur katalytisch wirken können, weil nach seinen Versuchen die Adsorption des H_2 unter $+400^0$ C irreversibel sei, während die Konversion noch bei -183^0 C erfolgt. Die Verfasser erzielen eine Verbesserung und größere Genauigkeit der Messungen, indem sie statt eines Wolframfadens von sehr kleiner Oberfläche (Roberts) oder von Wolframpulver, dessen Oberfläche nie ganz rein ist (Frankenburger) einen Wolframfilm benutzen, der durch Destillation im Vakuum an der Glaswand eines Gefäßes erzeugt wurde. Sie kommen zum Ergebnis, daß die Richtigkeit der Annahme von Bonhoeffer und Farkas als fast sicher anzunehmen ist, indem sie nachweisen, 1. daß die H_2-Absorption bis -183^0 C reversibel ist, 2. daß die Desorption des H_2, ebenso wie die Konversion des p-H^2 eine Reaktion 1. Ordnung ist, 3. die Aktivierungsenergie der H_2-Adsorption in den Grenzen der Versuchsfehler mit der Aktivierungsenergie der H_2-Konversion übereinstimmt, und 4. daß auch die absolute Geschwindigkeit, nach obigem Mechanismus berechnet, von gleicher Ordnung ist wie die H_2-Konversion. Aus der Arbeit ist noch hervorzuheben, daß die Adsorptionsenergie mit zunehmender Bedeckung der W-Oberfläche von 14 bis 2 kgCal. abnimmt. Diese Abnahme kann ebensogut von Abstoßungskräften zwischen den adsorbierten Molekeln herrühren, wie von variabler Aktivität der Oberfläche. Ein rechnerischer Versuch mit den Abstoßungskräften führt qualitativ zu guter Übereinstimmung, nicht aber quantitativ.

A. v. Antropoff (z. Zt. Ebstorf-Hann.)

II. Film- und Fadenforschung

Schultze, W. M. H., **Die Abhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften von den physikalischen Trocknungsbedingungen bei Öllackfilmen.** (Schweizer Archiv **16**, 88, 1950).

Messung von Verlustwinkeln, spezif. Kapazität, Fehlerstellen (5 Seiten mit 10 Abb.).

L. Hock (Marburg/Lahn)

Schauenstein, E. u. E. Treiber, **Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit von Myosinfilmen durch Dehnung.** (Makromol. Chem. **4**, 316, 1950, Nachtrag zu **4**, 91, 1950).

Hinweis auf Übereinstimmungen der Schlußfolgerungen der Verfasser mit Befunden und Schlußfolgerungen von Mecke und Zeininger (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **52**, 49, 1948 und K. Wirtz, Z. Naturforschung **2a**, 264, 1947; Z. angew. Chem. **A 60**, 21, 1948).

Sippel (Freiburg/Br.)

III. Kolloidforschung

Camposortega, C., F. Moncada u. J. W. Rowen-Washington (Bur. of Standards). **Ist die Adsorption von Wasserdampf durch Wolle lichtempfindlich?** (J. Soc. Chem. Ind. **68**, 118, 1949).

Nachprüfungen der von Bright und Carson (J. Soc. Chem. Ind. **65**, 258, 1946) behaupteten reversiblen Beeinflussung der Wasserdampfadsorption bei Wolle mit zwei verschiedenen Lichtquellen unter Ausschluß der Infrarot- bzw. UV-Strahlung zeigen, daß der von Bright und Carson beobachtete Effekt (den diese selbst nicht mehr reproduzieren konnten) entweder sehr schwer reproduzierbar oder nicht vorhanden ist.

Sippel (Freiburg i. B.)

Signer, R.-Bern, **Die Anordnung der Makromoleküle im festen Zustand.** (Bull. Soc. Chim. France 5. Serie, Band **16**, 663, 1949).

Vf. ist der Meinung, daß keine scharfe Grenze zwischen kristallinem und amorphem Anteil der makromolekularen Stoffe im festen Zustand besteht, und stellt folgende Sätze auf:

1. Die mittlere Dichte (innerhalb der festen Stoffe) schwankt. 2. Auch bei gegebener mittlerer Dichte ist die mittlere Ausdehnung der geordneten (kristallinen) Bereiche noch variabel. 3. Auch bei gegebener mittlerer Ausdehnung der geordneten Bereiche ist ihre Größe im Einzelfall noch mehr oder weniger variabel und gehorcht vermutlich einer Verteilungsfunktion. 4. In den (einzelnen) geordneten Bereichen ist durch die Lage der Molekülketten eine bestimmte Richtung festgelegt. Jedoch können die Richtungen verschiedener geordneter Bereiche untereinander mehr oder weniger übereinstimmen oder nach den Gesetzen des Zufalls streuen.

Bei der Untersuchung der Strömungsdoppelbrechung von Zelluloseazetaten hatten (im Gegensatz zu den aus Zellstoff gewonnenen) die aus Baumwoll-Linters hergestellten fast keine mit der Geschwindigkeit zunehmende Erhöhung der Doppelbrechung aufgewiesen, und es waren daher leicht orientierbare Partikel von mehr als Molekülgröße vermutet worden. In den leicht fällbaren Fraktionen des betreffenden Zelluloseazetats ließen sich die Strömungsdoppelbrechung besonders erhöhende Anteile auffinden, auch die Ultrazentrifuge ergab einen Bestandteil von auffallend großer Masse (einige Prozente des Zelluloseazetats). Neuerdings läßt das Ultramikroskop auf goldüberzogenen Filmen des gleichen Materials längliche „Mizellen" erkennen, die zahlreich in der übrigen durch das Elektronenmikroskop nicht auflösbaren Masse schwimmen.

Behandelt man Baumwolle 24 Stunden mit konzentrierter Salzsäure, wobei sich 12 Prozent auflösen, so zeigt der Rückstand (nach intensivem Schütteln mit Wasser) unter dem Elektronenmikroskop Strähnen von 2000—5000 Å Dicke neben Spindeln von etwa 100 Å Dicke (serpentinenförmig angeordnet).

Vf. beschreibt eine neue Methode, von der Oberfläche von Fasern ein für das Elektronen-

mikroskop geeignetes Negativ zu gewinnen, wobei er sich eines monodispersen Vanadiumpentoxydsols aus dem Feitknechtschen Laboratorium bedient.

Naturseide, Nylon- und Polyakrylnitrilfaser zeigen in Richtung der Faserachse regelmäßige feine Rillen, die wahrscheinlich kristallinen Molekülpaketen zugehören (Feinfibrillen? der Ref.), wobei der Durchmesser eines solchen Molekülpaketes einige 100 Å beträgt. Dagegen zeigen die gewachsenen Naturfasern: Baumwolle und Wolle gröbere Rillen mit quer zu den Rillen verlaufenden periodischen Änderungen, die durch den Rhythmus des Wachstums bedingt sind. Naßgesponnene Kunstseidefasern zeigen unter dem Elektronenmikroskop eine große Zahl feiner durch den Vorgang des Verstreckens langgezogener Poren. Auch eine Dialysenmembran erweist sich als ausgesprochen porös.

Aus der Durchlässigkeit von Gelen einerseits, den Sedimentationskonstanten von Zellulose usw. anderseits errechnen sich Durchmesser der aus kleinsten Zylindern bestehend gedachten Materie von 14 Å für Zellulose, 12—18 Å für Gelatine, 30—85 Å für Silikagel. Sippel (Freiburg i. Br.)

Sinha, S. K.-Calcutta, **Studien über die Trübung von kolloiden Suspensionen von Schichtgitter-Mineralien.** (J. Ind. Chem. Soc. **26**, 221, 1949).

Es war zu vermuten, daß die Schichtgitterstruktur, die leichte Trennbarkeit der Schichtpakete durch Desaggregation beim Verdünnen der Suspensionen, die Kationenbelegung und deren Hydratation sich in einer Veränderung der optischen Eigenschaften der Suspensionen beim Verdünnen auswirken muß. Verdünnung wirkt sich hier nicht nur, wie bei kugelförmigen Teilchen, in einer Verminderung der Teilchenzahl, sondern auch durch die Aufteilung in einer stärkeren Dispergierung und damit wieder steigender Teilchenzahl aus. Die Trübungskurven zeigen alle ein Minimum der Trübung mit zunehmender Verdünnung bei einer kritischen Konzentration, bei der die Dispergierung sich bemerkbar macht, so daß die Trübung wieder zunimmt. Bei vergleichbarer Kationenbeladung wird diese kritische Konzentration bei Montmorillonit wegen dessen leichterer Aufteilbarkeit eher erreicht als bei Glimmer und Kaolinit. Der Einfluß der Kationenbelegung auf die Trübung wirkt sich im Sinne lyotroper Reihen aus: Bei Montmorillonit H > Ba > K > Na, bei Kaolinit Ca > Ba > K, bei Glimmer Na > K.
E. Gruner (Mettlach/Saar)

Ashworth, J. N. u. J. D. Ferry-Dept. of Chemistry-Univ. Wisconsin, Madison/Wic., **Mechanische Eigenschaften hochmolekularer Stoffe. V. Starrheit von Polyisobutylenlösungen in verschiedenen Lösungsmitteln.** (J. Amer. chem. Soc. **71**, 622, 1949).

Lösungen hochmolekularer Stoffe zeigen bei großen Beschleunigungen starrelastisches Verhalten. Die Ausbreitung und Dämpfung transversaler elastischer Wellen in Lösungen von Polyisobutylen im Frequenzbereich ca. 100 bis 1000 Hz wird optisch sichtbar gemacht und zur quantitativen Kennzeichnung der Starrheit und der dynamischen Zähigkeit benutzt. Die Starrheit hängt von der Frequenz und Temperatur nur wenig ab, steigt dagegen mit der Konzentration stark an. Die Werte in verschiedenen Lösungsmitteln konvergieren nach hohen Konzentrationen auf den gemeinsamen Wert für das reine Hochpolymere. In verschiedenen Lösungsmitteln steigt die Starrheit in der gleichen Reihenfolge, wie die Viskositätszahl fällt. Die Ergebnisse werden an Hand eines mechanischen Modells nach dem Vorgang von Maxwell gedeutet.
H. Corte (Mannheim)

Erikson, J. A. und E. C. Lingafelter-Seattle, Wash., **Ioneneffekte in Paraffinketten-Salzlösungen, gemessen am primären Salzeffekt.** (J. coll. Sci. **4**, 591, 1949).

Die zur Erklärung mancher ungewöhnlicher Eigenschaften von Paraffinketten-Salzlösungen gemachte Annahme der Existenz von kolloiden Aggregaten von Paraffinketten-Ionen wird erneut geprüft durch Bestimmung des ionischen Einflusses von Dodekansulfonat auf die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion zwischen Thiosulfat und Bromacetat-Ionen. Während diese unterhalb der „kritischen Konzentration" des Dodekansulfonates konstant bleibt, vergrößert sie sich oberhalb dieser kritischen Konzentration und zeigt so einen Ioneneffekt an, der von den Mizellen oder Paraffinketten-Salzionen ausgeübt wird, und der größer ist als der von Elektrolyten mit einwertigen Kationen und Anionen.
E. Gruner (Mettlach/Saar)

Rivlin, R. S.-Davy Faraday Laboratory, London, **Der „normal-stress"-Koeffizient in Lösungen von Makromolekülen.** (Trans. Faraday Soc. **45**, 739, 1949).

Die Abweichung des Fließverhaltens von Lösungen hochpolymerer Stoffe vom Newtonschen Gesetz wird beschrieben durch Verallgemeinerung des klassischen Ansatzes unter Hinzunahme eines Gliedes mit einer Schubspannungskomponente, die senkrecht auf der gewöhnlich allein betrachteten „tangentialen" Schubspannung steht. Der charakteristische Parameter wird als „normal-stress"-Koeffizient bezeichnet. Er rührt von der Orientierung der Makromoleküle in der Strömung her. Die Theorie gibt z. B. die Beobachtung richtig wieder, daß die Lösung eines Hochpolymeren, die sich zwischen zwei koaxialen, sich gegeneinander drehenden Zylindern befindet, am inneren Zylinder hochsteigt. Die Rechnung wird für starre und bewegliche Fadenmoleküle durchgeführt.
H. Corte (Mannheim)

Magat, M.-Centre National de la Research Scientifique Paris, **Beitrag zur Thermodynamik der Lösungen von Hochpolymeren. II. Löslichkeit der Hochpolymeren.** (J. Chim. Physique **46**, 344, 1949).

Auf der Grundlage der im ersten Teil der Arbeit abgeleiteten Ausdrücke für die freie Energie hochpolymerer Lösungen werden halbquantitative Betrachtungen über die thermodynamischen Eigenschaften solcher Lösungen angestellt. Insbesondere werden Gesichtspunkte aufgezeigt, unter denen sich halbempirische Ausdrücke zur Berechnung der Löslichkeit gewinnen lassen. Die Betrachtungen erstrecken sich auch auf Lösungen von teilweise kristallisierten Substanzen und auf die Löslichkeit in Gemischen von 2 Lösungsmitteln, einem Lösungs- und einem Nichtlösungsmittel, sowie 2 Nichtlösungsmitteln. Die hierbei beobachteten Phänomene der Löslichkeit und des Anstiegs des reduzierten osmotischen Druckes mit der Konzentration werden an Hand der abgeleiteten Ausdrücke diskutiert und gedeutet. H. Corte (Mannheim)

Gavoret, G. und M. Magat - Centre National de la Research Scientifique Paris, **Beitrag zur Thermodynamik der Lösungen von Hochpolymeren. III. Untersuchung des Beginns der Ausfällung an GR-S.** (J. Chim. Physique **46**, 355, 1949).

Die Ergebnisse des 2. Teiles der Arbeit werden benutzt, um eine rasche Molekulargewichtsbestimmung auszuarbeiten, die darauf beruht, daß zu der Lösung des Hochpolymeren solange ein Fällungsmittel zugesetzt wird, bis der erste Niederschlag, photometrisch als Trübung indiziert, auftritt. Das System GR-S (d. i. ein Copolymeres aus 75% Butadien und 25% Styrol)-Benzol bzw. Toluol mit Äthanol als Fällungsmittel wird eingehend untersucht. Es wird die Abhängigkeit der Konzentration Fällungsmittel, bei der die erste Trübung auftritt, von der Konzentration des Polymeren, von dessen Molekulargewicht und vom Fällungsmittel experimentell verfolgt. Gemische aus 2 Fraktionen mit verschiedenen Mol. Gewichten geben einen mittleren Wert. In einigen Fällen, je nach Natur von Fällungs- und Lösungsmittel, fallen die niedermolekularen Fraktionen vor den höhermolekularen aus.

H. Corte (Mannheim)

Hoffmann, J. D. u. Ch. P. Smyth - Frick Chemical Laboratory University Princeton A. J., **Molekülrotation in den festen Formen einiger langkettiger Alkohole.** (J. Amer. chem. Soc. **71**, 431, 1949).

Messungen der Dielektrizitätskonstanten und der Leitfähigkeit an den n-Alkoholen mit 12, 14, 18 und 22 C-Atomen bei verschiedenen Frequenzen und Temperaturen in der Umgebung des Erstarrungspunktes lassen keinerlei Anzeichen für die von früheren Autoren gefundene Rotation der Dodekylalkoholmoleküle um ihre lange Achse erkennen. Die 3 anderen Alkohole bilden beim Erstarren im „wachsartigen" Zustand 2 Phasen, von denen die eine Molekülrotation zeigt, die andere dagegen nicht.

H. Corte (Mannheim)

Wirtz, K.-Max Planck-Inst. f. Phys. Göttingen, **Platzwechselprozesse in Flüssigkeiten.** (Z. f. Naturf. **3a**, 672, 1948).

Zusammenfassender Bericht über die bisherigen Versuche, die Transporterscheinungen in Flüssigkeiten kinetisch einheitlich darzustellen. Die Behandlung geht vom quasikristallinen Gittermodell der Flüssigkeiten aus. In einem solchen Gitter können Bausteine ihre Plätze austauschen, Zwischengitterplätze können besetzt und verlassen, Löcher gebildet und ausgefüllt werden. Für jeden Platzwechsel ist die Überwindung einer Aktivierungsenergie q erforderlich, die die Häufigkeit eines Platzwechsels d. h. die Zahl j der pro Sekunde stattfindenden Sprünge eines Gitterbausteines nach einer e-Funktion regelt: $j = j_0 \exp(-q/kT)$. Die maximale Stoßzahl j_0 ist im wesentlichen die doppelte Oszillationsfrequenz. Die mittlere Sprunglänge l ist von atomarer Größenordnung. Ein Transport findet statt, wenn die Sprungzahlen in entgegengesetzten Richtungen nicht gleich sind. Ursachen hierfür sind: Bestehen eines Konzentrations- oder Temperaturgradienten, eines elektrischen Feldes oder Wirken einer Schubspannung. Die Platzwechselanalyse dieser Vorgänge führt zu den bekannten Gleichungen der Diffusion, Inneren Reibung, Ionenwanderung und Thermodiffusion. Die Transportgrößen erscheinen dabei als einfache Ausdrücke aus den beiden Parametern j und l, z. B. $D = l^2 j/6$ oder $\eta = 6kT/l^2 j$ usw. Auch die Abweichungen bei Vorliegen besonderer Verhältnisse (hohe Feldstärke = Wien-Effekt, hohe Schubspannung = Strukturviskosität) werden ohne weiteres anschaulich erhalten. Die Temperaturabhängigkeit der Transportgrößen wird durch die temperaturabhängige Sprungzahl $j = j_0 \exp(-q/kT)$ bestimmt und führt i. a. zu Exponentialfunktionen. An einigen neueren experimentellen Ergebnissen werden die gefundenen Gesetzmäßigkeiten geprüft und in guter Übereinstimmung mit ihnen gefunden. Ausführliches Literaturverzeichnis.

H. Corte (Mannheim)

IV. Methoden, Apparate, Analyse

Herington, E. F. G. und J. I. Jones - Middlesex, Engl., **Die UV-Absorptionsspektren von einigen Mischpolymerisaten, die Azenaphtylen enthalten, und von dessen Derivaten.** (J. Polymer Sci. **4**, 725, 1949).

Die starke Absorption der Mischpolymerisate von Azenaphtylen mit Styrol oder Methakrylsäuremethylester im Bereich von 280—330 mμ ist Azenaphtylenkettengliedern zuzuschreiben. Mischpolymerisate mit geringem Azenaphtylengehalt haben ein anderes Spektrum als Polyazenaphtylen. Aus dem Vergleich der Spektren dieser Mischpolymerisate mit dem Spektrum von Azenaphten und dem der beiden Formen von 1,1'-Biazenaphtyl schließen die Verfasser, daß die Entstehung der Spektren der Mischpolymerisate durch die Anwesenheit von Azenaphtylengruppenpaaren gedeutet werden kann. Die Spektren können ferner zur Bestimmung des Azenaphtylengehalts der Mischpolymerisate dienen.

R. Schäff (Frankfurt-M.)

Hermans, P. H. und A. Weidinger - Utrecht, Holl., **Die Bestimmung des kristallinen Anteils in einigen Polymerisaten mittels Röntgenstrahlen-Intensitätsmessungen.** (J. Polymer Sci. **4**, 709, 1949).

Die Möglichkeit, aus quantitativen Messungen mit Röntgenstrahlen den kristallinen Anteil bei Polymerisaten (Kautschuk, Polyäthylen und einem Polyamid) zu bestimmen, wird diskutiert. Die bei Rohkautschuk gefundenen Werte werden mit denen anderer Autoren verglichen. Bei Raumtemperatur ist der kristalline Anteil bei Polyäthylen 55% (Vergleich mit einem Paraffin vom Fp. 55—60°); bei verschieden vorbehandelten Polyamidproben (Polyhexamethylen-Sebazinamid) 50—70%. Bei Polymerisaten, bei denen Wasserstoffbrücken eine entscheidende Rolle spielen, weisen die Ergebnisse auf eine beträchtliche, zweidimensionale Ordnung des „kristallinen" Anteils hin.

R. Schäff (Frankfurt-M.)

Gucker, F. T. jr. u. C. T. O'Konski - Evanston, Ill. und Bloomington, Ind., **Ein verbesserter photoelektrischer Zähler für Kolloidteilchen, geeignet zum Studium der Größenverteilung.** (J. coll. Sci. **4**, 541, 1949).

Die Konstruktion eines Apparates zur Bestimmung der Anzahl kolloider Teilchen (0,6 μ und größer) strömender Aero- und Hydrosole mit einer Geschwindigkeit von 1000 Teilchen pro Sec. auf der Grundlage der photoelektrischen Registrierung der aufblitzenden Teilchen (F. T. Gucker, jr., Chem. Rev. **44**, 373, 1949; F. T. Gucker jr., C. T. O'Konski, A. B. Pickard, N. J. Pitts, jr., J. Amer. chem. Soc. **69**, 2422, 1947) vereinfachte die Arbeitsweise auf diesem Gebiet wesentlich. In der

vorliegenden Arbeit wird ein noch weiterhin in seiner Optik verbesserter Apparat beschrieben. Proben seiner Leistungsfähigkeit werden an S-Hydrosol mit Teilchen von 1 μ und Aerosol von Sporen von Bacillus globigii (0,8 · 1,2 μ) gegeben.
E. Gruner (Mettlach/Saar)

Stora, C.-Paris, **Über die Struktur der rhombischen Iodide des Palmityl- und Stearylcholins.** Soc. chim. France **16,** 874, 1949).
Aus optischen und röntgenographischen Untersuchungen ergibt sich, daß der Strukturtyp des Bromids dem des Iodids entspricht.
G. Haase (Frankfurt a. M.)

Stora, C.-Paris, **Über die Struktur der rhombischen Iodide des Palmityl- und Stearylcholins.** (Bull. Soc. chim. France **16,** 867, 1949).
Aus optischen Untersuchungen folgt mit großer Wahrscheinlichkeit, daß die beiden Kristalle die gleiche Struktur haben. Die Atomprojektionen, welche sich aus röntgenographischen Untersuchungen (Fourieranalyse, Schema nach Patterson) ergeben, unterstreichen den ionogenen und molekularen Charakter der Kristalle und führen zur Entwicklung eines ausführlichen Modells der Struktur.
G. Haase (Frankfurt a. M.)

Siede, B.-Ilmenau (Thür.), **Neuere Entwicklung der Thermometerherstellung.** (Glastechn. Ber. **22,** 401, 1949).
Verf. gibt eine Übersicht über Füllungen, Gläser, Spezialformen, Genauigkeit und Empfindlichkeit von Thermometern.
G. Haase (Frankfurt a. M.)

Eberspächer, O.-Stuttgart, **Unmittelbare graphische Ermittlung der Teilchengröße aus der gemessenen Halbwertsbreite der Röntgeninterferenzen.** (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **53,** 398, 1949).
Im Anschluß an Ableitungen von Kochendörfer wird eine Beziehung zwischen der physikalischen Breite und der Halbwertsbreite entwickelt. Liegt keine zusätzliche Linienverbreiterung durch Gitterverspannungen vor, so kann die Teilchengröße nach einer bekannten Formel errechnet werden. Mit besonderem Vorteil läßt sich das Verfahren bei konstanten Versuchsbedingungen auf kristallographisch gleiche Präparate anwenden.
G. Haase (Frankfurt a. M.)

Clément, P., **Osmometer aus Glas zum Studium makromolekularer Stoffe.** (Bull. Soc. Chim. **11—12,** 781, 1949).
Beschreibung eines ein- und zweizelligen Osmometers aus Glas, das leichte Handhabung mit Durchsichtigkeit vereinen soll.
Hock (Marburg/Lahn)

Groth, W.-Hamburg, **Überblick über den gegenwärtigen Stand der Methoden zur Isotopentrennung.** (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **54,** 5, 1950). Sieben Seiten mit sechs Abbildungen.
Hock (Marburg/Lahn)

Hunold, G. A. und A. Löbner-Berlin, **Feinquarz im Trümmerstaub.** (Chem.-Ing.-Technik **21,** 463, 1949).
Gesundheitsschädigende Konzentrationen von Quarz-Feinstaub wurden im Berliner Trümmerstaub nicht festgestellt.
Hock (Marburg/Lahn)

Haissinsky, M., **Die neuen chemischen Elemente und das periodische System.** (Soc. Chim. France **9—10,** 668, 1949).
Übersicht über physikalisch-chemische Daten der Elemente 43, 61, 85, 87, 93, 94, 95, 96. (6 Seiten.)
Hock (Marburg/Lahn)

Krutzsch, J.-München-Solln, **Neues Gerät zur Dichtemessung von Flüssigkeiten.** (Chem.-Ing.-Technik **21,** 467, 1949).
Ein Vergleichsverfahren, bei dem eine nur kleine Flüssigkeitsmenge (1—2 cm^3) in einem Kapillarrohr abgemessen wird (erprobt z. B. bei der Untersuchung von Körperflüssigkeiten).
Hock (Marburg/Lahn)

Bauer, E. und M. Magat-Paris, **Beitrag zur Theorie der dielektrischen Dispersion in Flüssigkeiten.** Bull. Soc. Chim. Juli-Aug. 1949, S. D 341.
Es wird eine Vorstellung entwickelt, nach der die Dispersion in Flüssigkeiten nicht wie in kristallisierten Festkörpern nur durch die Rotationshemmung, sondern auch durch Platzwechselprozesse, also durch Translation verursacht wird. Eine solche Vorstellung macht die sprunghafte Änderung der kritischen Wellenlänge beim Schmelzen verständlich.
H. Corte (Mannheim)

Dalbert, M. Magat und A. Surdut-Paris, **Dielektrische Dispersion in normalen Alkoholen.** (Bull. Soc. Chim. Juli-Aug. **1949,** S. D 345).
Zur Prüfung der in der vorstehenden Arbeit entwickelten Theorie ist experimentelles Material zusammengestellt, und zwar Messungen der statischen Dielektrizitätskonstanten, der Refraktion und der kritischen Wellenlänge an den normalen Alkoholen von C 1 bis C 5 und C 8. Die Ergebnisse werden unter den Gesichtspunkten der vorher vorgetragenen Theorie diskutiert.
H. Corte (Mannheim)

Smyth, Ch. P.-Princeton, New Jersey, **Mikrowellen-Absorption und Molekülstruktur in Flüssigkeiten.** (Bull. Soc. Chim. Juli-Aug. **1949,** S. D336).
Die Dielektrizitätskonstanten der 4 isomeren Butylbromide wurden mit 1,27 cm-, 3,22 cm- und 10 cm-Wellen bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Die verzweigten Moleküle entsprechen in ihrem Verhalten der Debyeschen Theorie der anomalen Dispersion mit nur einer Relaxationszeit. Größere Abweichung von der sphärischen Gestalt macht sich in Abweichungen von der Debyeschen Theorie bemerkbar und erfordert die Annahme eines Spektrums von Relaxationszeiten. Beziehungen zum Viskositätsverhalten und zur Eyringschen Theorie der Geschwindigkeitsphänomene werden diskutiert.
H. Corte (Mannheim)

VI. Biochemie und Medizin

Die Deutsche Medizinische Wochenschrift. (Georg Thieme Verlag-Stuttgart) hat beim Eintritt in ihren 75. Jahrgang ein stattliches Jubiläumsheft herausgebracht, auf das die der medizinischen Forschung nahestehenden Leser aufmerksam gemacht seien. Es enthält in einem weiteren Umfange bedeutsame naturwissenschaftlich-biologische Beiträge neben rein medizinischen Aufsätzen von z. T. auch recht allgemeinem Interesse. (Der Referent fände es wünschenswert, auf S. 46 das „Geburtenmaterial" einer Klinik mit einem passenderen Namen zu bezeichnen).
Hock (Marburg/L.)

Franke, W.-z. Zt. Karlburg/M. b. Würzburg. **Lipoxydasen.** (Fette und Seifen **52,** 11, 1949).

Die ungesättigten Fettsäuren im höheren tierischen Organismus dienen als Vitamin F. Ihr Abbau wird durch Lipoxydasen verursacht. Man unterscheidet solche tierischen und pflanzlichen Ursprungs. Man fand sie in Milch als Oleinase, im Fett- und Muskelgewebe des Schweins, im Heringsmuskel, in Rattenleber und -magenschleimhaut. Das pH-Optimum liegt im sauren Gebiet. In Mikroorganismen finden sich Lipoxydasen nur vereinzelt, so daß man mit einer allgemeinen Verbreitung kaum rechnen kann. Schon länger bekannt und genauer studiert sind die Lipoxydasen pflanzlicher Herkunft. Sie wurden nachgewiesen in Samen verschiedener Leguminosenarten, in Solanaceen und Labiaten. Kartoffeln und Weizenkeime enthalten nur einen Bruchteil des Enzymgehaltes der Sojabohne, die als die enzymreichste gilt. Bestimmen kann man den Gehalt an Lipoxydasen 1. durch die manometrische Methode nach Warburg, 2. durch die Peroxydbestimmung kolorimetrisch mit Ferrosalz in Gegenwart von Rhodanid oder jodometrisch mit KJ-Eisessig, 3. spektrophotometrisch durch Messung der Ultraviolett-Absorption der konjugiert-ungesättigten Fettsäureperoxyde bei 2340 Å, 4. durch die kolorimetrische Verfolgung der Carotin- oder Bixin-Entfärbung. Mit Azetatpuffer hergestellte Enzymlösung läßt sich durch Fällung mit Barium- und Bleiazetat unter Azetonzusatz reinigen. Kristallisiertes Enzym in Blättchen oder Büscheln erhält man nach Fällung mit Ammonsulfat, Erhitzung, Fraktionierung, Alkoholfällung, Elektrophorese und Dialyse. Das Molekulargewicht errechnet sich zu 102000, der isoelektrische Punkt liegt bei pH 5,4. Die Lipoxydase stellt ein typisches Globulin dar. Ein Fermentmolekül setzt pro Sekunde bei 20° 330 Linolsäuremoleküle um. Die Lipoxydasereaktion gehört zu den wenigen heute bekannten enzymatischen Kettenreaktionen. Umgesetzt werden Linolsäure, Linolensäure und Arachidonsäure und deren Ester. Die Hauptreaktion ist die Bildung von Fettsäurehydroperoxyden. Einzelheiten der Umsetzungsgleichungen siehe im Original.

B. Roßmann (Wiesbaden)

Heyns, K.-Chemisches Institut der Universität Hamburg, **Die Bedeutung der Transaminierung im Stoffwechsel.** (Angew. Chem. **61,** 474, 1949).

Bei der Besprechung der physiologischen Abbauwege der Kohlenhydrate, Fettsäuren und Aminosäuren werden die reversibel verlaufenden Reaktionen besonders hervorgehoben und dann die Wege gezeigt, auf denen Intermediärprodukte aus den drei Hauptwegen ineinander übergehen können und somit die Einheit des Gesamtstoffwechsels hergestellt wird. Bei der Biosynthese von Aminosäuren spielen Transaminierungen, d. h. der Austausch von Aminogruppen zwischen Aminosäuren und Ketosäuren eine zentrale Rolle. Vf. bespricht nun die chemischen und besonders die biochemischen Transaminierungen, die katalysierenden Fermentsysteme, Bedeutung im Zwischenstoffwechsel höherer und niederer Organismen, bei der Synthese von Peptiden und der Harnstoffbildung. Die sich in den Systemen Glutaminsäure/Ketoglutarsäure, Asparaginsäure/Oxalessigsäure, Alanin/Brenztraubensäure u. a. abspielenden Knüpfungen und Lösungen von Stickstoff-Kohlenstoffbindungen scheinen auch im Energiestoffwechsel, insbesondere in ihrer energetischen Kopplung mit Aufbauleistungen des Organismus, bedeutungsvoll zu sein. Rauen (Frankfurt a. M.)

O'Koeffe, A. E., A. M. Dolliver und E. T. Stiller, **Trennung der Streptomyzine.** (J. Amer. chem. Soc. **71,** 2452, 1949).

Streptomyzin und Mannosidostreptomyzin können durch ein neues System der kontinuierlichen präparativen Gegenstromverteilung mit den Phasen wäßr. Phosphat-Borat-Puffer und Amylalkohol/Laurinsäure voneinander getrennt werden. Die hier im einzelnen nicht wiedergegebene Arbeitsweise des Verfahrens besitzt weiteste Anwendungsmöglichkeiten. Rauen (Frankfurt a. M.)

Webb, M., **Die Chemie der bakteriellen Zellteilung.** (J. Soc. chem. Ind. **68,** 319, 1949).

Magnesiumionen sind für die normale Zellteilung von grampositiven und gramnegativen stabförmigen Eubakterien notwendig, aber in sehr verschiedenem Ausmaß. In einfachen synthetischen Nährmedien wird Magnesium auch zur Synthese des Protoplasmas der Bakterien benötigt. Bei völliger Abwesenheit von Magnesium wachsen Eubakterien nicht. Der Mg-Bedarf grampositiver Organismen ist etwa 10mal größer als derjenige gramnegativer. Dieser Unterschied erklärt sich dadurch, daß erstere Mg in ihre Zellstruktur einbauen. Rauen (Frankfurt a. M.)

Goldwasser, E. u. F. W. Putnam-Univ. Chicago. **Elektrophoretische Studie über die Reaktionsfähigkeit des Serumalbumins mit Thymusnukleinsäure.** (J. phys. Coll. Chem. **54,** 79, 1950).

Bei der Elektrophorese von Mischungen aus kristallinem Rinderserumalbumin und gereinigter Desoxyribonukleinsäure aus Kalbsthymus treten bei pH 5,5 und einer Ionenstärke unter 0,2 Abweichungen von der Wanderungsgeschwindigkeit der Einzelkomponenten auf, die auf die Bildung reversibel dissoziierbarer Protein-Nukleat-Komplexe hinweisen. Bei diesem pH sind beide Reaktionsteilnehmer negativ geladen. Die Lage und Verteilung der nur im „aufsteigenden" Elektrophoresediagramm sichtbaren, zwischen den Grenzschichten der Einzelkomponenten liegenden neuen Grenzschichten hängt vom Konzentrationsverhältnis Protein:Nukleinsäure ab. Bei einer größeren Ionenstärke als 0,2 wandern Protein und Nukleinsäure unabhängig voneinander, ebenso bei höherem pH und niedriger Ionenstärke. Die Komplexbildung beruht demnach auf elektrostatischen Wechselwirkungen.

H. E. Schultze (Marburg/L.)

Smith, R. F. und D. R. Briggs-Univ. Minnesota, **Elektrophoretische Analyse von Proteinreaktionen I. Die Wechselwirkungen zwischen Rinderserum — Albumin und Methylorange.** (J. phys. Colloid Chem. **54,** 33, 1950).

Die Bildung von Komplexen aus reinem Rinderserum-Albumin und Methylorange erfolgt nach dem Massenwirkungsgesetz. Bei pH 5,5 und Ionenstärke 0,05 beträgt die durch Bestimmung des Dialyse-Gleichgewichts ermittelte Dissoziationskonstante $k = 3{,}12 \cdot 10^{-4}$ und die Maximalzahl bindender Stellen im Proteinmolekül ($M = 67000$) $u = 22{,}6$. Ist die Konzentration der freien Farbstoff-Anionen größer als $6 \cdot 10^{-4}$ molar, so nimmt k ab, während u größer wird.

Da die Gleichgewichtseinstellung mit ausreichender Geschwindigkeit erfolgt, lassen sich aus

elektrophoretischen Analysen übereinstimmende Werte ableiten. Aber auch bei diesem Verfahren ist eine Berechnung für k und u nur dann durchführbar, wenn die Farbstoffkonzentration einen Grenzwert nicht überschreitet. Bei einer Gleichgewichtskonzentration des freien Farbstoffs von etwa $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ M macht sich bereits eine Aufteilung des im System absteigender Grenzschichten dem freien Protein vorwegeilenden Albumin-Methylorangekomplexes in 2 Komponenten verschiedener Wanderungsgeschwindigkeiten bemerkbar. Sie wird bei weiterer Erhöhung der Farbstoffkonzentration verstärkt. Die beobachtete Dissoziation wird auf die Inanspruchnahme einer 2. Gruppe von Bindungsstellen des Proteins durch die neuhinzukommenden Farbstoffanionen zurückgeführt, deren k-Werte kleiner sind als die des ursprünglichen Bindungstyps.

H. E. Schultze (Marburg/L.)

Alberty, R. A. u. H. H. Marvin jr.-Univ. Wisconsin, **Studie über die durch die Methode der wandernden Grenzschicht nachweisbaren Wechselwirkungen des Protein-Ions. Theorie der Methode.** (J. phys. Colloid Chem. **54**, 47, 1950).

Die Methode der Elektrophorese ermöglicht die quantitative Erfassung der Wechselwirkungen zwischen hochmolukularen Ionen, z. B. zwischen Proteinen mit anderen Eiweißkörpern, mit Polysacchariden oder Nukleinsäuren. Für ein System von im Gleichgewicht befindlichen Proteinkomplexen PA_1 PA_2, PA_3 ..... PAn (in denen A ein Anion oder Kation bedeutet) läßt sich die Theorie schwacher Elektrolytlösungen anwenden, wenn die Bildungs- und Dissoziationsgeschwindigkeit dieser Ionen im Vergleich zur Dauer eines Elektrophoreseversuchs groß genug ist. Ist die Wanderungsgeschwindigkeit $u_A > u_P$, so ergibt die im absteigenden System schneller wandernde Grenzschicht die Konstituentenbeweglichkeit u_A von A, die im aufsteigenden System langsamer wandernde die von P. Günstiger erweist sich jedoch die Bestimmung von $\bar{u}_P$ im absteigenden System. Eine quantitative Ableitung der stattgefundenen Wechselwirkung läßt sich aus $\bar{u}_A$, $\bar{u}_P$ und den Beweglichkeiten von freiem A und P berechnen, wenn eine der folgenden Bedingungen erfüllt ist: 1) Es ist nur ein Komplex gebildet, und die Konzentration von freiem P ist zu vernachlässigen. 2) Die Beweglichkeit der verschiedenen Komplexe folgt der Langmuirschen Adsorptionsisotherme und ist $u_{PAi} = u_P - iw$ (w ist eine empirische Konstante). 3) Ein einziger Komplex ist im Gleichgewicht sowohl mit freiem P und freiem A.

H. E. Schultze (Marburg/L.)

Zöllner, N., K. P. Eymer und L. Scheid-München, **Das Elektrophoresebild von Lebererkrankungen.** (Klin. Wschr. **28**, 62 1950).

Mit Hilfe der Tiseliusapparatur wurden elektrophoretische Untersuchungen der Eiweißkörper bei Lebererkrankungen vorgenommen. Zur Verbesserung der Darstellungstechnik wurde der schräge Spalt und Zylinderlinse nach Philpot und Svensson eingeführt. Die Bestimmungen wurden im bei + 1° C gegen Puffer dialysierten Nüchternserum ausgeführt. Bei Hepatitis epidemica ergaben sich folgende Befunde: Im Beginn der Erkrankung Albuminverminderung, α-Globulinverminderung, β- und γ-Globulinvermehrung. Die β-Globuline gehen in der 2. Woche auf die Norm zurück, die γ-Globuline steigen bis zur 3. Woche an, um dann langsam abzunehmen. Bei einem Fall von Coma hepaticum ergaben sich keine differierenden Befunde.

Bei toxischen Leberschäden (Urethan- und Thalliumvergiftung) fällt eine β-Globulinvermehrung 20,2 bzw. 19,5% (normal: 14%) auf. Bei 2 Fällen von Leberzirrhose waren die γ-Globuline erheblich vermehrt. Daneben bestand eine Hypalbuminaemie. Bei primärem Leber-Ca dagegen waren die α- und β-Globuline vermehrt, die γ-Globuline vermindert. Die Ergebnisse werden so gedeutet, daß eine massive β- und γ-Globulinvermehrung als ein Plasmasyndrom der erkrankten Leber anzusehen ist. Im übrigen ist die Kenntnis der Physiologie der Plasmaproteine, insbesondere bei Lebererkrankungen, noch sehr lückenhaft.

Gößwald (Köln)

Mushett, Ch. W.-Rahway, K. G. Stern u. R. H. Silber, **Haematologische und elektrophoretische Untersuchungen über die Blutregeneration bei Hunden nach wiederholten Aderlässen.** (Amer. J. med. Sci. **218**, 1, 58, 1949).

Bei 3 Hunden, deren Kost 25—30% Eiweiß enthielt, wurden im Laufe von $2^1/_2$ Monaten 33mal 100—200ccm Blut entnommen (Gesamtmenge etwa 4850 ccm — ungefähr das 5 fache der ursprünglichen Blutmenge).

Haemoglobin, Erythrozyten und Haematokritwerte nahmen während der Versuchsperiode unter Entwicklung einer mikrozytären, hypochromen Anaemie erheblich ab. Retikulozyten und Plättchenzahl, Prothrombinzeit und Ikterusindex blieben unverändert. Die Hb.-Regeneration erfolgte auch bei Folsäure-p-Aminobenzoesäure- und Biotinfreier Kost. Die Serumeiweißkörper wurden jedoch rascher resynthetisiert als das Haemoglobin. Die Eisenzufuhr lag oberhalb der Dosis, die zur Regeneration des Hb. erforderlich war. Da färbbares Eisen bei der Obduktion in Leber und Niere nachgewiesen wurde, ist ein fehlerhafter Fe-Stoffwechsel wahrscheinlich.

Bei elektrophoretischen Untersuchungen ergab sich, daß die Regeneration der Globuline rascher erfolgte als die der Albumine. Innerhalb von 48 Std. nach dem Aderlaß waren in der Regel normale Eiweißwerte erreicht. — Gegen Ende der Versuchsperiode fiel eine relative Verminderung des γ-Globulins und eine Vermehrung der Fraktionen β_1 u. α_3 auf. — Die elektrophoretische Methode ergab allgemein niedrigere A/G Quotienten als die Methode nach Howe (Aussalzung des Globulins). Wahrscheinlich werden bei dieser Methode die Globuline vom Albumin ungenügend getrennt.

Gößwald (Köln)

Margulies, H. und N. Barker-Rochester, Minnesota, **Die Blutgerinnungszeit in Silikongefäßen.** (Amer. J. Med. Sci. **218**, 1, 42, 1949).

Die Blutgerinnungszeit (BGZ) ändert sich proportional dem Verhältnis zwischen Oberflächenspannung des Blutes und der Gefäße, in die das Blut aufgenommen wird. In Glasgefäßen wird die BGZ verkürzt.

Silikon schafft eine glatte hydrophobe Oberfläche der Spritzen, Kanülen und Reagenzgläser. Die Blutzellen werden in mit Silikon behandelten Gefäßen nur minimal geschädigt. Bei 50 Bestimmungen in mit Silikon behandelten Instrumenten und Gefäßen bei 37° C nach einer modifizierten Lee-White-

Methode war die BGZ bei gesunden Versuchspersonen im Durchschnitt 38,58 min. Werte unter 30 min. können als abnorm angesehen werden. Bei 16 Fällen von akuter Thrombophlebitis lag die BGZ zwischen 12 und 32 min. Nur bei 3 Pt. war die BGZ über 30 min. Bei 39,3% von Pt. mit verschieden thrombotischen Prozessen war die Gerinnungszeit 30 min oder mehr. Bei 23 Fällen von Thromboangitis obliterans und Arteriosklerosis lag die BGZ im Bereich der Norm.

Die BGZ änderte sich nicht signifikant, wenn das Blut vor Ausführung des Testes 10 min. in einer „Silikonspritze" verblieb. Im Gegensatz zu der üblichen Lee-White-Methode waren die Endpunkte bei Verwendung der mit Silikon vorbehandelten Utensilien relativ konstant.

Gößwald (Köln)

Eichler, O., F. Lindner u. K. Schmeiser-Heidelberg, **Untersuchungen des peripheren Kreislaufs mit radioaktivem Natrium.** (Klin. Wschr. **27,** 480, 1949).

Zur Prüfung peripherer Durchblutungsstörungen wurde das Prinzip einer amerikanischen Methode angewandt. Physiologische Kochsalzlösung mit radioaktivem Na^{24} Cl wurde in den M. tib. ant. oder M. gastrocnemius injiziert und die Resorption im Gewebe mit dem Geiger-Müllerschen Zählrohr an der Injektionsstelle geprüft. — Die Abklingungskurve verläuft bei logarithmischer Auftragung der pro Minute gezählten Zählrohrimpulse gegen die Zeit linear. Je steiler diese Kurve verläuft, desto besser die periphere Durchblutung. — Die pro Versuch benötigte Aktivität beträgt nur 5—10 μ C, einen Bruchteil der Strahlungsmenge, die zu einer diagnostischen Röntgenuntersuchung benötigt wird.

Initial bleibt das Depot zunächst unverändert: durch den lokalen Druckanstieg wird die Zirkulation unterbrochen, — es folgt die lineare Abklingungskurve und eine etwas abfallende terminale Phase.

Deutliche Unterschiede der Abklingungskurve zeigten sich beim Vergleich eines gesunden Beines mit dem durch eine Venenthrombose kreislaufgeschädigten kranken Bein. Ebenso wurde die Wirkung von CCK 179 (3-Dihydroalkaloide des Mutterkorns), das im Sinne einer Steigerung der peripheren Durchblutung wirkt, untersucht. — Die Methode wird für die Beurteilung pharmako-dynamischer Vorgänge beim Menschen als brauchbar angesehen.

Gößwald (Köln)

Smith, F. u. M. M. Grenan-Bethesda (Maryland), **Einige die Spreitung plasmodialen Protoplasmas beeinflussende Faktoren.** (Biodynamica [Normandy, Mo.] **6,** 225, 1949).

Die Ausbreitung der Plasmodien wechselt mit dem osmotischen Druck des Substrats und sinkt bei zunehmender Zuckerkonzentration im Agar; Gefrierpunktserniedrigungen an Substrat und Plasmodien entsprechen einander. Die Deutung befaßt sich mit Wasserabgabe an das Substrat.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Scheibe, G.-München, **Eiweißmoleküle, ihr Feinbau und ihr physikalisch-chemisches Verhalten.** (Naturwiss. **35,** 168, 1948).

Geometrische Betrachtungen über die räumlichen Verhältnisse beim Zusammenfügen von Aminosäuren entsprechend ihrer elektrostatischen Wechselwirkung führen zu einer Arbeitshypothese über den Feinbau der Globularproteine. Danach wird aus Dreiereinheiten eine ebene Platte gebildet, von denen mehrere aufeinandergelegt ein Modell eines Globularproteins ergeben, das in der Lage ist, eine Reihe von anderweitigen Beobachtungen hinsichtlich Molekülzahl, Dimension und chemischer Natur der Eiweißkörper anschaulich zu erklären. Die Peptidbindungen sind im nativen Zustand möglicherweise noch nicht ausgebildet. Die regelmäßige Struktur der Faserproteine wird darauf zurückgeführt, daß die langen Moleküle nicht in der endgültigen Form vorgebildet werden, sondern gewissermaßen durch Abwickeln aus einem geordneten Globularprotein entstehen.

H. Corte (Mannheim)

Ferguson, J.-Omaha (Nebraska), **Die Bewegungsantwort nervenloser glatter Muskeln auf Drogen.** (Biodynamica [Normandy, Mo.] **6,** 231, 1949).

Versuche mit stark verdünnten Lösungen von Pilocarpin, Physostigmin, Atropin, Histamin (antagonistisch: Benadryl) und nach Progesterongabe Epinephrin ergeben Muskelbewegungen ohne Nervenmitwirkung (Folge einer Ionenmobilisation? Entwicklung eines el. Reizes?)

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Woodward, A. A. jr., **Protoplasmagerinnung an isolierten Muskelfasern.** (J. cell. a. comp. Physiol. **31,** 359, 1948).

Die Untersuchung von der Schnittstelle aus fortschreitender Koagulation an isolierten, aufgeschnittenen Muskelfasern führt zur Deutung der Protoplasmakoagulation als einer cathepsinkatalysierten Denaturation von Globulin. Die in Ca-freien Lösungen gleichmäßig fortschreitende Koagulation wird stark durch Ca (selbst in niedrigen Konzentrationen), wesentlich geringer durch Mg erhöht, durch sehr hohe Ca-Konzentrationen verhindert. Trotzdem hat die osmotische Konzentration nur geringen Einfluß auf die Koagulationsgeschwindigkeit, die zwischen p_H 5 und 8 fast konstant ist und bei $p_H < 5$ und > 8 schnell wächst. Schnelle Steigerung der Koagulation, die übrigens mit Vakuolisierung einhergehen kann, bewirkt bei Anwesenheit von etwas Ca kristallisiertes Trypsin; schwächer wirken Papain und besonders Chymotrypsin. Die Erscheinungen werden verglichen mit L. V. Heilbrunns surface precipitation reaction, aber auch mit neueren Untersuchungen der Blutkoagulation. H. H. Pfeiffer (Bremen)

Ceruti, A.-Turin, **Die Wirkung einiger Kationen und des Wassers auf isolierte Chondriosomen in vitro.** (Rend. Acc. Naz. Lincei [VIII] **5,** 452, 1948).

Die durch Zentrifugieren isolierten Chondriosomen haben ihr maximales Volumen bei der Wichtezahl 1,27. Es wird entsprechend einer Exponentialfunktion verringert in der Reihe Ca > Mg > aq. dest. >> K; die starke Wirkung der Erdalkalien wird mit chemischer Bindung durch Proteine, der Einfluß des Wasserzusatzes mit Störung des Salzgleichgewichts gedeutet.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Frey-Wyssling, A. und E. Steinmann-Zürich, **Die Schichtendoppelbrechung großer Chloroplasten.** (Biochim. et Biophys. Acta **2,** 254, 1948).

Durch Einbetten der Mougeotia-Plastiden in Azeton-Methylenjodidgemischen erhaltene Kurven der Schichtendoppelbrechung zeigen das Maximum bei

etwa n 1,58; nach Fixieren mit nur proteinfällenden Mitteln wird keine Rest-(Eigen-)Doppelbrechung erhalten, durch Anwenden der lipoidfällenden Osmiumsäure eine Umkehr des Charakters der Doppelbrechung (positive Eigendoppelbrechung der Lipoide, die nur unvollkommen ausgerichtet sein können): im ganzen Bestätigung des Bauplans als Protein-Lipoidschichtenmischkörper.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Biebl, R.-Wien, **Vergleichende chemische Resistenzstudien an pflanzlichen Plasmen.** (Protoplasma **39**, 1, 1949).

Die ökologisch bzw. konstitutionell bedingte Resistenz gegen 2-tägiges Eintauchen in Lösungsreihen von Borsäure, Zn-, Mn-, Cr- und Vanadylsulfat hat bei verschiedenen Plasmen kennzeichnende „Resistenzkombinationen" als gutes Hilfsmittel für vergleichende Protoplasmabeschreibung ergeben. Bei den Kartoffelsorten beweist die feste Lage der Resistenzgrenzen, daß sich darin Plasmaeigenschaften ausdrücken. Gegen die einzelnen Stoffe kann die Resistenz konstant (Kartoffel, Lebermoos Trichocolea) oder veränderlich sein (Calypogeia im Frühjahr gegen Zn empfindlicher als gegen B, im Sommer und Herbst umgekehrt).
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Küster, E.-Gießen, **Über Vakuolenkontraktion an gegerbten Zellen.** (Protoplasma **39**, 14, 1949).

Zellen der konvexen Oberhaut von Allium-Zwiebeln zeigen nach „Gerbung" in $2^1/_2$—5% Al-Sulfat durch Neutralrot eine verstärkte Kontraktion der Vakuole gegenüber Versuchen ohne Salzeinwirkung. Das Verhalten der kontrahierten und schließlich erstarrenden und zerbröckelnden Zellsaftkörper wird mit synäretischer Beeinflussung erklärt, wie sie früher schon von Fr. Weber für Anthozyanophoren von Kronblättern bei Borraginaceen vermutet wurde.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Seifriz, W. und H. L. Pollack-Philadelphia (Pa.), **Eine Theorie über den Mechanismus der Erregung.** (Protoplasma **39**, 55, 1949).

An Myxomyceten wird durch Anregungsmittel (Coffein, Theobromin, Theophyllin; Morphin, Heroin; Benzidrin) eine beim Strömen der Plasmodien verstärkte soloide Plasmaveränderung, durch Anästhetika gerinnende Wirkung festgestellt; auch Na- und K-Salze und wieder Nitrate und Nitrite mehr als Chloride haben verflüssigende und zugleich anregende Wirkung. Neben der Viskosität wird aber zugleich die leptonische Struktur durch Reizstoffe gelockert, durch Anästhetika verfestigt.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

VII. Technische Kolloidforschung

a) Aerosole, Staub, Entstaubung

Miessner, H.-Leverkusen, **Filtrieren, Zentrifugieren und Sedimentieren von Feststoff-Flüssigkeitsgemischen.** (Chem.-Ing.-Technik **21**, 409, 1949).

Der Verf. gibt im besonderen Hinblick auf ausländische Literatur (USA) eine Betrachtung auf breiterer Basis, die auch theoretische Grundlagen umschließt.
G. Haase (Frankfurt a. M.)

Friedel, F. A.-Frankfurt a. M., **Zur Theorie der Filtration von Flüssigkeiten.** (Chem.-Ing.-Technik **21**, 382, 1949).

Der Verf. richtet sein besonderes Augenmerk auf den Einfluß von Grenzflächenkräften.
G. Haase (Frankfurt a. M.)

b) Metallurgie

Roll, F.-Duisburg, **Beitrag zur Hohlraumbildung in Gußstücken (Blaslunker).** [Die neue Gießerei **37** (N. F. **3**) 45, 1950].

Die Lunker-Hohlraumbildungen in Gußstücken gehen auf verschiedene Ursachen zurück. Unter ihnen sind die von Kern- und Formstoffkanten usw. ausgehenden Einwirkungen die unangenehmsten. Auf die als Kanteneffekt in der Literatur bekannten Erscheinungen der Hohlraumbildung wird eingegangen. Die Gasentbindungen, die aus Formstoffen stammen und teilweise unter Druck vor sich gehen, wirken bei der möglichen starken Überhitzung auf die erstarrenden Gußstücke ein und dringen an gefährdeten Stellen in diese ein und rufen Hohlraumbildungen hervor. Beispiele aus der Praxis der Werkstoffe Gußeisen, Temperguß und Stahlguß geben ein Bild von Einzelheiten. Es werden Vorschläge zur Bekämpfung dieser lästigen Erscheinungen gemacht.
F. Peters (Hagen)

Brenner, P.-Hannover, **Erscheinungsformen der Korrosion bei Leichtmetall-Legierungen.** (Metalloberfl. A **4**, 1, 1950).

Über die mannigfaltigen Erscheinungsformen der Korrosion von Leichtmetall-Legierungen wird ein reich bebildeter Überblick gegeben. Unter bestimmten Bedingungen wird ein gleichmäßiger Angriff beobachtet, häufiger ist jedoch der sog. Lochfraß. Es wird versucht, die verschiedenen Korrosionsstärken und Angriffsformen in Gruppen zu unterteilen und entsprechende Definitionen zu geben.

Vorzugsweise bei übersättigten Al-Legierungen tritt eine interkristalline Kristallisation auf, besonders, wenn sich Abscheidungen an den Korngrenzen bilden. Durch Spannungskorrosion können vereinzelt interkristalline und transkristalline Risse hervorgerufen werden. Häufig treten die beschriebenen Korrosionsarten nicht in reiner Form, sondern vermischt mit anderen Korrosionsarten als Mischkorrosion auf. Einige Sonderfälle der Korrosion werden gestreift: Auf dem unedlen Verhalten von Plattierschichten beruht die Korrosion an Verbundwerkstoffen. Besonders aufschlußreich sind die Korrosionserscheinungen an Schweißverbindungen, worauf näher eingegangen wird.
F. Peters (Hagen)

Erbacher, O., W. Herr, M. Ebert und H. v. Babo-Kaiser-Wilhelm-Inst. für Chemie, Schwäb.-Gmünd, **Über eine neue Methode des Korrosionsschutzes von Metallen in Elektrolyten durch einatomare Bedeckung mit einem edleren Metall.** (Arch. Metallk. **3**, 409, 1949).

Nachdem in früheren Arbeiten eine Bedeckung unedlerer Metalloberflächen mit einatomaren Schichten edlerer Metalle infolge elektrochemischen Austauschs an Ort und Stelle unter Ausschluß einer Lokalelementtätigkeit bei bestimmten Versuchsbedingungen nachgewiesen wurde, wurde nun durch Korrosionsversuche die direkte experimentelle Bestätigung erbracht, daß es sich bei Einhaltung gewisser Arbeitsbedingungen um eine völlige Be-

deckung handelt. Untersucht wurden die Systeme Nickel-Metall/Wismut-Ionen in starker HCl bei 20° C, Zink-Metall/Cu-Ionen in n/20 NH_4-Lösung, Eisen-Metall/Cu-Ionen bei 20—22° in 6—25 proz. Seignettesalzlösung. Die Bedingungen wurden festgestellt, unter denen eine möglichst geringe oder keine Korrosion des unedlen Metalls erfolgte. Während am System Ni/Bi-Ionen der durch einatomare Bedeckung erzielte Korrosionsschutz mangelhaft war, erwies er sich an den beiden anderen Systemen als gut bzw. ausgezeichnet.

F. Peters (Hagen)

Glemser, O.-Aachen, **Aktive feste Stoffe.** (Eisen- u. Metallverarbeitung **1**, 50, 78, 1949).

Über Aufbau, Eigenschaften, Herstellung, Untersuchung und Anwendung fester aktiver Stoffe wird eine zusammenfassende Übersicht gegeben. Von den inaktiven Stoffen unterscheiden sich die aktiven Stoffe durch hohen Zerteilungsgrad und starke Unordnung im Gitter. Beides ist Ursache eines erhöhten Energieinhaltes und großer Reaktionsfähigkeit. Infolge des Zerteilungsgrades treten die Oberflächeneigenschaften hervor, und die Zahl der energetisch ausgezeichneten Flächen-, Kanten-Ecken-Atome ist gegenüber dem inaktiven Stoff sehr hoch, so daß besondere Wirkungen, wie Adsorption oder Katalyse, ausgeübt werden. Die Unordnung im Gitter besteht aus Gitterstörungen, wie Aufrauhung der Netzebenen, eingefrorene Wärmeschwingungen, aus Veränderungen der Netzebenen-Abstände, Fehlstellen im Gitter und hat ebenfalls einen erhöhten Energiegehalt und spezifische Eigenschaften zur Folge. Aktive Zustände treten vielfach bei Umwandlungspunkten oder -Intervallen oder bei Reaktionen im festen Zustand auf. Hergestellt werden die aktiven festen Stoffe durch schonende Zersetzung von Verbindungen, durch Fällungen oder nach dem Backpulverprinzip und ihre Eigenschaften werden ermittelt durch Adsorptionsmessungen, Bestimmung des Energieinhaltes aufgrund der Lösungswärme und das Verhalten als Katalysatoren, einem weiten Anwendungsgebiet der aktiven Stoffe. Der an sich instabile aktive Zustand kann durch Zusätze kleiner Mengen von Fremdsubstanzen stabilisiert werden.

F. Peters (Hagen)

Schultze, G., **Reinigung von Metalloberflächen.** (Werkstoffe und Korrosion **1**, 26, 1950).

Für die Entfernung von Oberflächenverunreinigungen der Metalle wie Öle, Fette, Zunder, Rost, Kesselstein stehen verschiedene Verfahren zur Verfügung, die kurz umrissen werden. Da die mechanischen Verfahren vielfach nicht befriedigen können, erhalten chemische Verfahren den Vorrang.

Für die chemische Reinigung verwendet man organische Lösungsmittel, alkalisch wirkende Stoffe oder saure Beizlösungen, denen aufgrund der erfolgreichen Anwendung von Hemmstoffen (Inhibitoren) in immer höherem Maße der Vorzug gegeben wird.

Auf die Beiz- und Hemmstoffwirkung und ihre Abhängigkeit von besonderen Faktoren, wie Temperatur, Konzentration, Art des Hemmstoffes und der Säure, die Wirkungsdauer, die Mischung verschiedener Hemmstoffe und Säuren, die Metallzusammensetzung wird eingegangen, und für die praktische Anwendung werden Beispiele gegeben.

An den Beizvorgang schließt sich vielfach eine Nachbehandlung durch Abbürsten, Fetten oder Passivieren der Oberfläche an.

F. Peters (Hagen)

Bobeth, W.-Löbau (Sachsen), **Glasfäden-Untersuchungen. VIII. Elastizitätsuntersuchungen an Glasfäden.** (Glastechn. Ber. **22**, 420, 1949).

Die Dehnung von Glasfäden ist bis zum Bruchwert weitgehend elastisch. Der Elastizitätsmodul für Glaseinzelfäden ergibt sich zu 5930 kg/mm². Bei Glasfasergarnen werden die Substanzeigenschaften nicht voll ausgenutzt.

G. Haase (Frankfurt a. M.)

Schröder, H.-München, **Über Einflüsse der Politur auf die Oberflächenkorrosion von Glas.** (Glastechn. Ber. **22**, 424, 1949).

Die Analyse der Oberflächenauslaugung läßt Rückschlüsse auf den Zustand der Glasoberfläche zu.

G. Haase (Frankfurt a. M.)

Vecchi, G., **Untersuchungen über die Quellung der Bentonite. — 1. Mitteilung. Ermittlung eines Verfahrens zur Quellungsmessung.** (La Chimica e l'Industria, **31**, 351, 1949).

Es wird eine Übersicht der bisher verwendeten Verfahren zur Bestimmung des Quellungsvermögens der Bentonite gegeben. Diese Methoden arbeiten weder mit einem Überschuß an Wasser, noch ist eine Vorbehandlung des Untersuchungsmaterials vorgesehen. Die vom Verfasser ausgearbeitete und an Bentonit von Puglia erprobte Methode sieht eine Vorbehandlung durch Rühren oder Zerkleinern vor, berücksichtigt die Qualität des Wassers, sowie die Mengenverhältnisse von Bentonit und Wasser beim Rühren und Absetzen. Höchstwerte der Quellung werden nach zwölfstündigem Rühren erhalten, wobei ein Quellvermögen von 13 : 1 erzielt wird. Der Verlauf der Quellung erfolgt unter Berücksichtigung der Dispersionszeit im Wasser nach einem Exponentialgesetz. Um brauchbare Resultate zu erhalten, ist die Einhaltung genauer Versuchsbedingungen und die Vornahme von Parallelversuchen unbedingt erforderlich. Dessenungeachtet sind mit Rücksicht auf die kolloide Natur des Versuchsmaterials gewisse Unstimmigkeiten nicht zu vermeiden.

Steiner (Dachau)

Tavasci, B. und A. Cereseto, **Struktur des hydratisierten Puzzolanzements.** (La Chimica e l'Industria **31**, 392, 1949).

In Fortsetzung früherer Arbeiten über die Hydratation von Portlandzement und Puzzolanen wurde die Struktur eines durch Mischen von 2 T. Portlandzement mit 1 T. Puzzolane von Segni erhaltenen Puzzolanzements nach 17jähriger Lagerung mikroskopisch untersucht. Der aus der Hydratation des Portlandzements stammende Kalk ist vollständig gebunden. Die Puzzolanekörner sind stark korrodiert. Von den Strukturbestandteilen des Portlandzements ist nur wenig erhalten. Die überwiegend vorhandene „Sintermasse" (massa del fondo) zeigt eine überaus feine Kornstruktur, die von jener des Portlandzements vollständig verschieden ist. Die Bestimmung des prozentuellen Anteils an löslicher SiO_2 nach der Methode Florentin ergab eine bedeutende Steigerung und eine gewisse Erhöhung des löslichen Fe-bez. Al-Oxyds.

Steiner (Dachau)

Bernstorff, H., u. F. Moser, **Untersuchungen über die Bedeutung des Begriffes „Fülldichte" als Kennzeichen für die Eigenschaften von Metallpulvern.** (Arch. Metallkde. **3**, 317, 1949).

Es wurde versucht, ein Bild von dem Umfang der Schwankungen des Füllgewichtes als Ursache

unterschiedlicher Dichtewerte, die bei der betriebsmäßigen Verarbeitung von Preßpulvern auftreten können, und von dem Einfluß von Pulverart und Korngröße sowie von der Wirkung einer Graphitbeimischung zu erhalten. Zu dem Zweck wurden an Kornfraktionen verschiedener Eisensorten Bestimmungen der Fülldichte und der Streugrenzen durchgeführt.

Die Fülldichte schwankt je nach Pulverart und Kornfraktion und der Vorbehandlung (Glühen), und durch Verschiebung der Korngrößenverteilung infolge Entmischung können bereits merkbare Schwankungen der Fülldichte eintreten. Anhand der an Einzelmessungen festgestellten Streuungen hat man mit Schwankungen der Fülldichte von durchschnittlich 5% zu rechnen. Mit abnehmender Korngröße nimmt die Streubreite ab, Mischbewegungen erhöhen die Fülldichte merklich.

Die Änderung der Fülldichte durch Graphitbeimengung von 0,3—1,5% hängt von der Beschaffenheit des Pulvers ab. Sie wird bei grobem Pulver bis zu 9% erhöht und bei feinem Pulver bis zu 1% verringert. Gegen Graphitbeimengungen bestehen beim Preßwerkzeugbau keine Bedenken.

F. Peters (Hagen)

Machu, W.-Wien, **Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit von Phosphatschichten durch Nachbehandlung mit porenfüllenden Stoffen.** (Arch. Metallkde. **3,** 335, 1949).

Zur Verringerung der Porosität wurden Phosphatschichten auf Eisen auf verschiedenen Wegen nachbehandelt, und die Wirksamkeit dieser Verfahren wurde durch quantitative Bestimmung der Porenfläche nach der elektrochemischen Porenprüfmethode von Müller und Machu untersucht. Eine Ausfällung von Bariumsulfat, Magnesium- und Zink-Phosphat in den Poren verringerte die freie Porenfläche von ca. $5{,}24 \cdot 10^{-3}$ cm²/cm² bis etwa auf 50%. Sparbeizen als Zusätze ergaben in vielen Fällen eine geringere Vergrößerung der Porenfläche. Nach einer Ausfällung von unlöslichen anorganischen Stoffen aus den in den Poren verbliebenen Badresten mit alkalischen Lösungen wie Natronlauge, Bariumhydroxyd, Soda u. a. wurde die gleiche Porosität wie bei dem erstgenannten Verfahren festgestellt. Eine Korrosionsprüfung mit 3 proz. NaCl ergab eine Überlegenheit der so behandelten Phosphatschichten gegenüber einer Chromatnachbehandlung. Ein Korrosionsschutz für stärkere Beanspruchung ist jedoch nicht möglich. Manganphosphatschichten erwiesen sich als beständiger als die alkaliempfindlichen Zinkphosphatschichten. Zusätze von Sparbeizen bei der Nachbehandlung wirkten sich auf die Korrosionsbeständigkeit vorteilhaft aus.

F. Peters (Hagen)

Masing, G.-Inst f. Metallkunde Göttingen, **Einige Bemerkungen zur Theorie der Korrosion durch Lokalelemente.** (Arch. Metallkde. **3,** 343, 1949).

Von K. Wickert angestellte grundsätzliche Erwägungen über die Theorie der Korrosion (Arch. Metallkde. **1,** 251, 1947) werden einer Kritik unterzogen. Ihnen werden Versuche von U. R. Evans und seiner Schule gegenübergestellt, bei denen an Systemen mit geringem inneren Widerstand die Stromdichte-Kathodenpotentialkurven, die Potentialverteilung auf korrodierenden Metallen und die Wasserlinienkorrosion untersucht wurden, während die Versuchsanordnung von Wickert einen rel. hohen Widerstand besaß. Scheinbare Widersprüche zwischen den Versuchsergebnissen werden auf diese Unterschiede zurückgeführt.

F. Peters (Hagen)

Machu, W.-Wien, **Über die Porosität und Bildungsgeschwindigkeit von Elektrophosphatschichten.** (Arch. Metallkde. **3,** 278, 1949).

Die Porosität von Elektrophosphatschichten und die Phosphatierungsgeschwindigkeit wurden im Vergleich mit den stromlosen Verfahren nach der quantitativen elektrochemischen Porenprüfmethode von Müller-Machu ermittelt. Die im Elektrogranodinebad erhaltenen Porenflächen sind mit $9{,}27 \cdot 10^{-3}$ cm²/cm² größer als die im Granodinebad erzielten ($5{,}42 \cdot 10^{-3}$ cm²/cm²), jedoch ist die Schichtbildungsgeschwindigkeit beim Wechselstromverfahren deutlich größer. Die Porenfläche erreicht nach 2 Min. Behandlungsdauer ein Minimum, während beim stromlosen Verfahren gleiche Werte erst nach 4 Min. erhalten werden. Ähnlich waren die Ergebnisse bei dem Bonder-II-Bad, während die im Bonder-V-Bad mit 20 Punkten erhaltenen Schichten poröser und dünner waren. Das Bonder-V-Bad mit 70 Punkten ergab die größte Porenfläche unter allen untersuchten Proben bei einer Phosphatierungsdauer von 2 Min., nach 4 Min. jedoch die kleinsten Werte ($4{,}98 \cdot 10^{-3}$ cm²/cm²).

Die Wechselstrombehandlung übt demnach eine zusätzliche Beschleunigungswirkung auf die Phosphatierung aus und kürzt dadurch die Phosphatierungsdauer erheblich ab. Die Schichten sind etwas dünner und poröser als bei den stromlosen Verfahren, jedoch haben die Unterschiede für die Weiterverarbeitung keine praktische Bedeutung.

F. Peters (Hagen)

c) Ton, Zement, Glas, Kohle, anorganische Farbstoffe

Gabbard, J. L. und M. R. Thompson, **Der Einfluß von Natriumhydroxyd auf die elektrophoretische Abscheidung von elektrodialysiertem Kaolin.** (J. Elektrochem. Soc. **95,** 329, 1949).

Auf Grund von Neutralisationskurven (pH/Milliaequiv. NaOH für 100 g trockenen Kaolin) wird elektrodialysierter Georgia-Kaolin als einbasische Säure erkannt. Aus der Verwendung des auf verschiedenen Neutralitätsgrad gebrachten Kaolins bei der Elektrophorese folgt bezüglich seiner elektrophoretischen Abscheidung die Beziehung: Milliaequivalent NaOH/100 g Ton [g/F] = 10^5, woraus die wahrscheinliche Abscheidungsmenge (g/F) aus der Neutralisationskurve berechnet werden kann. Bei der Elektrophorese bewirkt Ag als Anodenmaterial höhere Ausbeute an abgeschiedenem Ton als Cu, Pb, Sn, Zn, Pt.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Tonindustrie-Zeitung und Keramische Rundschau. Zentralblatt für das Gesamtgebiet der Steine und Erden. Herausgeber Dr. Hans Hecht, Dr. Ing. Hans Lehmann, Dipl.-Ing. Ulrich Tochtermann. (Verlag: Hermann Hübener-Berlin und Buxtehude — Erscheinungsort Hamburg).

Beide in früherer Zeit führenden Zeitschriften erscheinen nach mehrjähriger Unterbrechung nun seit Oktober 1949 vereint. Die Kolloid-Zeitschrift wird voraussichtlich öfter Anlaß haben, auf Veröffentlichungen dieses Fachblattes hinzuweisen.

Hock (Marburg/L.)

Der Werkstoff Glas und seine Bedeutung in der Gegenwart. (Vorträge des Hauses der Technik, Essen, Sonderdruck Nr. 492).

Eine Sammlung von 7 Vorträgen im Hause der Technik, Essen (1948), beginnend mit einer weltwirtschaftlichen und geschichtlichen Übersicht (H. Maurach), an die sich anschließen Ausführungen A. Smekals über mechanische Eigenschaften des Glases, von K. Daeves über die Großzahlforschung, von H. Jebsen-Marwedel über die mikroskopische Verfolgung von Schmelzvorgängen, von L. Riedel über Glasfasern, von O. Völckers über Glas als Baustoff und von H. Kalsing über die Beziehung der Industrie feuerfester Stoffe zur Glasindustrie.

Hock (Marburg/L.)

Endell, J.-Braunschweig, **Gestaltung und Struktur der Tonmineralien.** (Tonindustriezeitung und Keramische Rundschau **1949**, Nr. 1/2, 2).

Zusammenfassung einschlägiger Arbeiten (beginnend mit den Grundlagen der Elektronenmikroskopie und Röntgenstrukturbestimmung) unter Beigabe von 3 Seiten mit willkommenen Abbildungen zu den Einzelbeispielen.

Hock (Marburg/Lahn)

f) Gerberei

Stather, F. u. R. Schubert-Deutsches Lederinstitut Freiberg/Sa., **Über den Einfluß von Netz- und Dispergiermitteln auf die Beschaffenheit pflanzlicher Gerbstofflösungen und deren gerberisches Verhalten.** (Ges. Abh. d. Deutsch. Lederinst. Freiberg **4**, 69, 1950).

Die lösende Wirkung oberflächenaktiver Stoffe auf das Unlösliche pflanzlicher Gerbstoffe ist gering und von den 3 untersuchten Extrakten (Quebracho, Fichtenrinde, Eichenholz) praktisch nur bei Quebracho feststellbar. — Günstiger ist der Einfluß auf die Verhinderung der Bodensatzabscheidung, wobei unter den vielen verschiedenartigen Handelsprodukten (Eiweißabbauprodukte, sulf. Rizinusöl, Fettalkoholsulfonate, quat. Ammon.-Verb., Naphthalinabkömmlinge, arom. Sulfonsäuren, Ligninsulfosäure usw.) Fettalkoholsulfonate mittlerer Kettenlänge und Nekal (naphth. sulfonsaures Na) besonders geeignet erscheinen. — Aussalzungsversuche deuten auf eine Teilchenvergrößerung der löslichen Anteile bei Emulgatorzusatz hin, die Menge der unaussalzbaren Anteile nimmt ab. — Eine diffusionsbeschleunigende Wirkung der Netzmittel macht sich in den Anfangsstadien der Gerbung bemerkbar; in vielen Fällen wird die Adsorption (Gerbwert) und oft auch die Bindung des Gerbstoffes (Bindungswert) erhöht. Jedoch ergibt sich bei dem verschiedenartigen chemischen Charakter der untersuchten Handelsprodukte kein ganz einheitliches Bild. Grunewald (Stuttgart)

Wolpers, C.-Lübeck, **Elektronenmikroskopische Kollagenbefunde.** (Das Leder **1**, 3, 1950).

Elektronenmikroskopisch konnte die Breite der Hautfaserkollagen-Fibrille nach Auffaserung mittels der Schnitt-Schall-Methode (Zerzupfen dünner Gefriermikrotomschnitte mit Schallwellen von 10 kHz) zu etwa 800 Å bestimmt werden. — Der Feinbau der bereits röntgenographisch gefundenen Strukturperiode (etwa 640 Å in Richtung der Fibrillenhauptachse) wurde untersucht. Sie besteht bei normalem Kollagen aus einem etwa 450 Å langen dunkleren D-Teil und einem 200 Å langen hellen H-Teil. An der feuchten Fibrille haben D- und H-Teil etwa gleiche Dicke, nach Austrocknen ist der H-Teil stets dünner als der D-Teil. Das Wasser liegt also vorwiegend im H-Teil, in den bei einer chromgegerbten Faser offenbar auch der Gerbstoff eingelagert wird. — Der D-Teil ist nochmals in zwei dunklere δ-Scheiben und einen dazwischenliegenden hellen γ-Teil gegliedert. — Einwirkung höherer Temperaturen, starker Druck und langdauernde Säurequellung zerstören diese Feinstruktur irreversibel, schwache Säurequellung führt zu einer reversiblen Verkürzung der Periode von 640 auf 450 Å und zu einem Zusammentreten der beiden δ-Scheiben unter Verschwinden des γ-Teiles. — Neben diesem Scheibenstadium wurde ein sog. Lamellenstadium gefunden, bei dem nach Behandlung mit Osmium- oder Wolfram-Lösungen (zur Kontrastierung) die zwei δ-Scheiben in 3—8 dunkle Scheiben aufgelöst werden. Diese Veränderung der Struktur ist mit einer Verkürzung und Verdickung der Faser verbunden, D- und H-Teil sind im fortgeschrittenen Lamellenstadium nicht mehr zu erkennen. Vf. sieht die Lamellierung als irreversible Schädigung der Fibrille an, die besonders bei abgestorbener Haut häufig auftritt.

Grunewald (Stuttgart)

g) Kautschukchemie

Sharbough, A. H., **Dampf- und Hochfrequenzheizung von Naturgummi.** (Ind. Eng. Chem. **40**, 254, 1948).

Es wurden vergleichende Versuche an einer NK-Standardmischung über die Art und Wirksamkeit beider Heizverfahren angestellt. Vorweggenommen sei gleich das Ergebnis der Untersuchung: Wenn bei der Heizung gleiche Zeiten und Temperaturen eingehalten wurden, waren die physikalischen Eigenschaften der Proben nicht merklich voneinander verschieden, wie es aus chemischen Gründen eigentlich zu erwarten war. In der Praxis mögen sich für das saubere, schneller anheizende elektrische Verfahren Vorteile ergeben. Dem steht jedoch gegenüber, daß elektrisch inhomogene Artikel (z. B. Fahrzeugbereifung mit Gewebe und Drahteinlagen) wahrscheinlich kaum überwindliche Schwierigkeiten bereiten werden (Verbrennungen am Wulst usw.). E. Höss (Aachen)

Stadlinger, H.-Koethen, **40 Jahre Kunstkautschuk.** (Dtsch. Chem. Z. **1**, 3, 1949).

Ein Rückblick — mit Bildnis des jetzt fast 83-jährigen Kautschukforschers Fritz Hofmann.

Hock (Marburg/Lahn)

Woods, D. E.-I. C. I., **Partiell chlorierte Derivate von Naturkautschuk.** (J. Soc. chem. Ind. **68**, 343, 1949).

Durch direkte Chlorierung von Crêpegummi in Tetrachlorkohlenstofflösung bei normaler Temperatur wurde chlorierter Kautschuk mit 1—17% Chlor erhalten. Diese Produkte besitzen noch kautschukähnliche Eigenschaften und lassen sich mit oder ohne Vulkanisiermittel vulkanisieren. Diese Vulkanisate sind gegenüber Lösungsmitteln und Chlor beständiger als die entsprechend vulkanisierten Ausgangsprodukte. Mit wachsendem Chlorgehalt sinken Quellfähigkeit, Brennbarkeit, Zerreißfestigkeit und Elastizität. Die Härte steigt an, und Vulkanisate mit über 10% Chlor haben

nicht mehr zufriedenstellenden Kautschukcharakter. Vollständig chlorierter Kautschuk ist mit teilweise chloriertem verträglich und Vulkanisate aus Mischungen von ca. 65% partiell (10% Chlor) und 35% vollständig chloriertem Kautschuk haben die gleichen elektrischen Eigenschaften wie vulkanisierter Crêpe und eignen sich für Kabelmassen.
R. Schäff (Frankfurt a. M.)

Murphy, M. T. u. A. Ch. Duggan, **Pyrolyse der Butadiene.** (J. Amer. Chem. Soc. **71**, 3347, 1949).

Die Pyrolyse von Butadien bei niedrigem Druck gibt Cyclopentadien, Styren und gelbes Dimethylfulven. Zwei höher siedende gelbe Fraktionen konnten zwar isoliert, aber nicht identifiziert werden.
K. Steiner (Dachau)

Stamberger, P., **Neue Entwicklungen auf dem Gebiete der Latex-Technologie.** (Rubber Age, **66**, 291, 1949).

Bei der Konservierung von Latex wird NH_3 vorteilhaft durch Pentachlorphenol-Na ersetzt, das in Wasser wenig löslich, keimtötend und in der angewandten Konz. von 0,3% weder giftig noch hautreizend ist. Es ist dem NH_3 auch hinsichtlich erzielter Beständigkeit des Latex überlegen. Die infolge Fettsäure- und nachfolgender Seifenbildung bewirkte Leitfähigkeit, die bei frischem Latex 0,0026 bis 0,0034 Megohm, bei frisch mit NH_3 versetztem Latex 0,004 bis 0,005 Megohm beträgt, steigt bei einer Konz. von 0,3% bzw. 0,6% NH_3 rasch, bei Verwendung von 0,3% Pentachlorphenol-Na und 0,1% NH_3 dagegen nur unmerklich an. Auch die bei NH_3-R konserviertem Latex in Gegenwart von sauren Beschleunigern und ZnO beobachtete Verdickung tritt bei C_6Cl_5ONa nicht auf. — Zugabe von proteolytischen Enzymen gibt beständige Latex-ZnO-Mischungen. Positiv geladene Latices (Positex) werden in der europ. Textilindustrie verwendet.

Die Konzentration von Latex durch Elektrodekantation erfolgt mit Vorteil in einer im Bilde gezeigten Anordnung, die kontinuierliche Abnahme von Konzentrat und Serum innerhalb eines elektrischen Feldes gestattet. Auch Aussalzen mit NaCl gibt gute Resultate. Von den neueren von der ASTM ausgearbeiteten Prüfungsmethoden werden KOH-Zahl sowie Bestimmung des NH_3, ZnO Stabilität und Viskosität diskutiert. Die Prüfung auf Koagulationsbeständigkeit erfolgt am besten in einer vom Verf. konstruierten Rührapparatur bei einer Umdrehungszahl von 30 T./Min. Gute Latices müssen eine Woche Rührzeit aushalten, ohne zu koagulieren.

Schließlich werden neue techn. Verfahren zur Latex-Verformung und Herstellung vom Schaum-Latex sowie der Ryan-Prozeß zur Herstellung von Latexfäden beschrieben.
K. Steiner (Dachau)

Melville, H. W.-Chem. Dept. University of Birmingham, Engl., **Einige Ansichten über die physikalische Chemie der Elastomere.** (Rev. gén. Caoutchouc, **26**, 734, 1949). Übersetzung aus Chem. and Ind. News **6**, 83, 1949).

Das Studium der Struktur und des Verhaltens des natürlichen und synthetischen Kautschuks gibt eine Erklärung für seine mechanischen Eigenschaften, vor allem für seine Elastizität. Bisher erzielte Versuchsergebnisse ermöglichen die Lösung verschiedener bei der Fabrikation synthetischer Polymere auftretender Probleme und die Herstellung von Produkten mit ganz bestimmten Eigenschaften. Verschiedene äußere Einflüsse, vor allem die Einwirkung des Luftsauerstoffs, führen zum Verlust des guten mechanischen Verhaltens.
Steiner (Dachau)

Durou, P., **Beitrag zum Studium des Verhaltens von Vulkanisaten bei niedrigen Temperaturen.** (Rev. gén. Caoutchouc **27**, 31, 1950).

Mit einer einfachen von P. Laine u. A. Roux (Rev. gén. Caoutchouc **21**, 189, 1944) konstruierten Apparatur wurde der Einfluß verschiedener Mischungsbestandteile, z. B. von S und Plastifikatoren, auf die Kältebeständigkeit von natürlichem und künstlichem Kautschuk untersucht. Bis —30° C ändert sich das Verhalten von Naturkautschuk bei 2—2,5% S-Zugabe nur wenig. Viel weniger widerstandsfähig sind synthetische Kautschuke, ausgenommen Butadien NF und Neopren FR. Ihre schlechte Kältebeständigkeit kann durch Zugabe von Plastifikatoren, vor allem von adipin-, sebacin- und phosphorsaurem Butyl, verbessert werden.
Steiner (Dachau)

Villain, H.-Laboratoire de la Manufacture Lyonnaise de Caoutchuc de la la Société Chimique de Gerland, Paris, **Einwirkung des Kupfers und seiner Abkömmlinge auf die Alterung des Kautschuks.** (Rev. gén. Caoutchouc **26**, 740, 1949).

Die Erhöhung der Oxydationsgeschwindigkeit des Kautschuks durch Cu-Verbindungen scheint an ihre Löslichkeit im Kautschuk gebunden und von der Zusammensetzung der Mischung abhängig zu sein. Komplexe Cu-Verbindungen (z. B. Phtalozyanine) sind ohne schädigenden Einfluß. Fettsäuren vergrößern sehr den Alterungseffekt, der aber nicht nur an ihre Gegenwart gebunden ist. Schutz gewähren am besten Cu-Inhibitoren wie: X 872 (Du Pont de Nemours) (80% Disalizylpropylendiamin + 20% aromat. Lösungsmittel); B. L. E. Pulver (Mischung von 65% des Reaktionsproduktes eines Diarylamins mit einem Keton oder Aldehyd + 35% N,N'-Diphenyl-paraphenylendiamin); Agerite white (Vanderbilt) (N,N'-Di-β-naphtyl-p-phenylendiamin).
Steiner (Dachau)

Sweitzer, C. W., W. C. Goodrich und K. A. Burgess-New York, **Der Karbonblack Gelkomplex in der Kautschuk-Verstärkung.** (Rubber Age **65**, 651—661, 1949).

Der Karbonblack Gelkomplex, in der Folge als C-Gel bezeichnet, ist der benzolunlösl. Kautschukanteil in nicht vulkanisierten Kautschuk-C-Mischungen. Er ist von grundsätzlicher Bedeutung für die endgültige Gestaltung und Vollkommenheit des Vulkanisates. Der %-Gehalt an gebildetem C-Gel ist u. a. abhängig von der Rußgattung, der Art des Polymers, der Temp. beim Mischen, der nachfolgenden Ruhezeit. Von größtem Einfluß ist die Mischtemp., mit deren Ansteigen der Gehalt an C-Gel wächst, ebenso wie die Oberflächenaktivität des Rußes, die aber vom p_H-Wert unabhängig ist. Diese kann durch das Verhalten des Rußes gegen O geschätzt werden. Daher ist für die optimale Bildung des C-Gels eine entsprechend günstig gewählte Mischzeit ebenso wichtig wie eine günstige Mischtemperatur. Hochaktive Rußsorten, wie z. B. HAF Black müssen, um ein Verbrennen zu vermeiden, bei niedriger Temp. zugemischt werden, wogegen Ruße von normaler Aktivität z. B. VFF Black das gleiche Ziel unter normalen Verhältnissen erreichen. Mischt man hochaktive, bzw. normal-

aktive C-Blacks unter den jeweilig günstigsten Bedingungen zu, so erhält man hinsichtlich Zugfestigkeit, Modulus, Härte und Abrieb gleichwertige Produkte, aber der weniger aktive Ruß gibt Vulkanisate, die dehnbarer sind, größere Bruchfestigkeit und bessere Alterungseigenschaften aufweisen.

Steiner (Dachau)

Bertenew, G. M.-Moskau, **Hochelastische Eigenschaften des Butadienstyrolkautschuks.** (Kolloid. Shurnal [russ.] **10,** 57, 1948).

Die Untersuchung der hochelastischen Eigenschaften von nichtkristallisierendem Butadienstyrolkautschuk Buna S-3 bei eindimensionaler Ausdehnung ergibt ein Optimum der Vulkanisation bei 85 Minuten. Der Elastizitätsmodul ist für die Richtung $\parallel$ größer als für $\perp$, dadurch bedingt, daß bei der Herstellung der Probe aus einer Lösung die dem Zellophan benachbarten Kautschukmolekülketten sich vorwiegend längs der Zellophanfasern orientieren und diese Anisotropie bei der Vulkanisation fixiert wird. Für die $\parallel$-Richtung ist $\lambda_\sim$ kleiner, für die $\perp$-Richtung größer als für das anisotrope Material. Bei 32 Minuten Vulkanisation weichen die primären Kurven bis zu 100% Dehnung stark ab von den theoretischen Kurven nach $f = E_\sim (1 - 1/\lambda)$, wenn $E = NkT\ Z/\lambda_\sim - 3/2$. Die sekundären und folgenden Dehnkurven decken sich umso besser mit der theoretischen Kurve, je höher ihre Ordnung. Bei 40 Minuten Vulkanisation sind die Abweichungen geringer, und bei 80 Minuten stimmen theoretische und experimentelle Kurven überein. Bei der Dehnung des unvollständig vulkanisierten Materials kann ein irreversibler Bruch der losen, vorwiegend chemischen Bindungen eintreten. Bis zu 40% Dehnung ($\lambda = 5$) ist die Spannung eine lineare Funktion der Deformation. Die Versuchsergebnisse weichen stark von den theoretischen nach Wall ab. Alle Vulkanisate gehorchen dem Hookeschen Gesetz.

Lebtag (Berlin)

Kusminski, A. S. u. L. L. Schamin-Moskau, **Untersuchungen auf dem Gebiet der Polydienoxydation. III. Veränderung der physikalischen Eigenschaften von Na-Butadienkautschuk bei der Oxydation mit molekularem Sauerstoff.** (Kolloid. Shurnal [russ.] **10,** 212, 1948).

Bei der Oxydation von Na-Butadienkautschuk werden Elastizität, Quellbarkeit, Löslichkeit, Relaxationszeit u. Hystereseverlust verändert u. die Festigkeit erhöht. Für die starke Veränderung der physikalischen Eigenschaften sind verantwortlich: 1. Die Strukturierung durch O-Kohlenwasserstoffbrückenbindungen u. das Auftreten vieler polarer Gruppen, wodurch Dichte u. Festigkeit erhöht u. Elastizität u. Quellwert gesenkt werden. Die oxydative Destruktion, wodurch flüssige Reaktionsprodukte gebildet werden. Die flüchtigen Produkte entstehen hauptsächlich durch Oxydation der Methylengruppen in den Seitenketten u. die flüssigen durch Oxydation der Hauptketten. Die lineare Deformation führt zur Orientierung der Moleküle. Infolge teilweiser Absättigung der Doppelbindungen führt die lineare Deformation zur Verminderung der aufgenommenen Sauerstoffmenge. Der Orientierungsmechanismus wird bei der Oxydation stark verändert. Die Bildung der Brückenbindungen erschwert die Verschiebung der Ketten, und der Orientierungseffekt ist hauptsächlich durch ihre Deformation bedingt.

Lebtag (Berlin)

Kilbourne, F. L., J. E. Misner und K. W. Fairchild, **Plastizität von Regenerat-Gummi.** (Rubber Age **33,** 423, 1950).

Es werden 5 Plastizitätsmeßmethoden an Hand von 5 Regeneratsorten und einem aus NK nachgeahmten „Regenerat" und deren Veränderungen im Verlaufe einer 2-monatigen Lagerzeit besprochen. Diese sind: Williams-Plastometer, Mooney viscosity, Firestone Auszieh-Verfahren, Verhalten auf der Laborwalze, sowie Energiebedarf einer ganzen Fabrikationscharge im Betriebs-Banbury 3A (750 Lrt.). Diese 5 Methoden werden nach ihrer Beschreibung in ihren Ergebnissen bei je 5—7 Parallelmessungen besprochen. Keine der 5 Methoden allein für sich ergab ein völlig zutreffendes Bild aller Regenerateigenschaften. Die Kombination Mooney-Firestone Methode schien den Autoren die zweckmäßigste. Die Regenerate zeigten bei der Lagerung und der Mastikation ein sehr unterschiedliches Verhalten, das im Einzelnen besprochen wurde.

Hoess (Aachen)

Hardman, K. V. und A. L. Lang **Eigenschaften und Anwendung von depolymerisiertem Kautschuk.** (Rubber Age **33,** 419, 1950).

Besprechung der Eigenschaften des als DPR, depolymerized rubber (eingetr. Warenzeichen) in den Handel gebrachten Produktes von interessierter Seite durch Inhaber der Herstellerfirma desselben, weshalb die Mitteilungen mit Vorsicht zu werten sind. Das Erzeugnis (thermisch abgebauter NK) wird in unterschiedlichen, jedoch standardisierten Typen (von freifließend bis halbfest) herausgebracht, was entschieden ein Vorzug ist. Als weitere Vorteile werden erwähnt: Einsparungen an schweren Maschinen und Energiebedarf bei der weiteren Verarbeitung, Verträglichkeit mit den üblichen Mischungsbestandteilen und „Butylsorten", leichtes Einmischen derselben, keine nachteilige Wirkung auf die phys. Prüfwerte (Nachweis durch Diagramm). Angeführte Anwendungsbereiche: u. a. als vulkanisierende Weichmacher (bekannt!), für Klebemittel, Schmierstoffe, für Bindemittel und Kitte u. a. m.

Hoess (Aachen)

Anonym, **Praktische Versuche der Chemischen Werke Hüls. Definition: Kunstkautschuk.** (Gummi und Asbest **3,** 27, 1950).

Die Kunststoffprüfstelle obiger Firma (Dr. Hormuth) führte an Hand ausführlichen Zahlenmaterials den Nachweis, daß das von einer britischen Dienststelle erlassene Verbot des Produktes 1073 — ein Mischpolymerisat von 70% und mehr Styrol, Rest Butadien — nicht durch sachliche Gründe belegt sein könne. Nachgewiesen wurde dabei, daß NK in keinem seiner Hauptverwendungszwecke damit ersetzt werden könne mangels Dehnbarkeit und Elastizität. Es ergab unter den Bedingungen der Vulkanisation hartgummiartige Produkte. Die geringe Dehnbarkeit bei 22° nahm zudem noch bei 75° ab. Ebenfalls abweichend vom NK blieb die Shorehärte bei steigender Heizzeit ungefähr konstant.

Hoess (Aachen)

h) Leim, Gelatine, Stärke

Lansky, S., M. Kooi, u. T. J. Schoch, **Eigenschaften der Fraktionen und linearen Teilfraktionen verschiedener Stärken.** (J. Amer. Chem. Soc. **71**, 4066 1949).

Die Stärke wird in einer gepufferten Amylalkohol-Wasser-Mischung gelatinisiert, einige Stunden unter Rückfluß gekocht und dann die lineare A-Fraktion und die verzweigte B-Fraktion durch vorsichtiges Abkühlen und anschließendes Ausfrieren nacheinander ausgefällt und von der Mutterlösung abgetrennt. Der mit dem Autoklavenprozeß verbundene hydrolytische Abbau wird auf diese Weise vermieden. Untersucht wurden Roggen-, Weizen-, Sago-, Easter lily-, Kartoffel- und Tapiokastärke. Und zwar wurde ermittelt: a) Viskositätszahl (intrinsic viscosity) in normaler Kalilauge. b) Jodaffinität durch potentiometrische Titration. c) Reduktionsfähigkeit gegenüber alkalischem 3,5 Dinitrosalyzylsäure Reagenz. d) Retrogradationskraft der linearen Komponente. Mit ihrer Hilfe lassen sich die A- und B-Fraktionen eindeutig erfassen und beschreiben. Die Untersuchung der Reduktionsfähigkeit der A-Fraktion gegenüber Hypojodid, Brom, alkalischer Kupferlösung, Ferrizyanid und alkalischer Dinitrosalizylsäure zeigen, daß keines dieser Reagenzien spezifisch für endständige Aldehydgruppen ist. Durch fraktionierte Fällung mit n-Oktylalkohol läßt sich die A-Fraktion in lineare Polymere verschiedener Kettenlänge aufspalten. Und zwar zeigt sich, daß lineare Polymere gleicher Viskositätszahl und Reduktionsfähigkeit die gleiche Retrogradationskraft haben, ungeachtet ihrer Herkunft. — Das Verhalten der Jodaffinität läßt es wahrscheinlich erscheinen, daß außer der A- und B-Fraktion noch 5—7% schwach verzweigter Ketten in der Roggenstärke vorhanden sind.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen

Kast, W.-Dormagen, **Röntgenstrukturuntersuchungen an Zellulosefasern.** (Melliand Textilberichte **31**, 83, 1950).

Erster Teil einer dreigliedrigen Übersicht: insbesondere quantitative Skizzen der Atomlagen in den Elementarzellen der kristallinen Bereiche.

Hock (Marburg/Lahn)

Clement, P. und J. Pouradier, **Molekularstruktur von Zellulose-Azetat aus Viskositätsmessungen und Untersuchung von Oberflächenfilmen.** (J. Chim. Phys. **46**, 620, 1949).

Der Einfluß des Lösungsmilieus auf die Molekülgestalt von Zelluloseazetat wird aus Viskositätsmessungen in Methylenchlorid-Alkohol-Mischungen, sowie durch Untersuchung von auf Wasser erzeugten Oberflächenfilmen zu ermitteln versucht.

Die spez. Viskosität und die Viskositätszahl ändern sich nur wenig mit der Zusammensetzung des Lösungsmittel-Gemisches. Eine Abnahme dieser Größen wird beobachtet in der Nähe der Grenzzusammensetzungen des Lösungsmittels, bei denen Entmischung bzw. Ausfällung einsetzt. Unter diesen Bedingungen scheint eine Verknäulung der Moleküle einzutreten.

Aus dem Verhalten der auf Wasser erzeugten Oberflächenfilme wird geschlossen, daß in Lösungsmitteln mit weniger als 15% oder mehr als 40% Alkohol Molekülaggregate auftreten. Aus ihren Messungen der isothermen Kompression der Oberflächenfilme schließen Verf., daß die Zellulose-Azetat-Ketten auf der Wasseroberfläche vollständig gestreckt sind, wobei die Glukose-Ringe parallel zur Oberfläche liegen.

H. Leugering (Kelheim/D.)

Reid, J. D. und G. C. Daul-New Orleans, **Darstellung und Eigenschaften von Fasern der alkalilöslichen Metallsalze der Karboxymethylzellulose.** (Text. Res. J. **19**, 794, 1949).

Karboxymethylzellulose trägt ähnlich wie Alginsäure je Glukoseeinheit nur eine Karboxylgruppe. Zwei Karboxylgruppen kann man zwar unter Benutzung von Natriumhydrid einführen, das Produkt ist aber dann entgegen den Angaben des U. S. Pat. 1 884 629 nicht azetonlöslich. (Die in diesem Patent angegebene Darstellung erfolgt allerdings anders). Im Gegensatz zu Kalziumalginat ist das Kalziumsalz der Karboxymethylzellulose wasserlöslich. Die Herstellung von Fasern erfolgte durch Einpressen einer 2,4 bis 7%igen wässrigen Lösung von Karboxymethylzellulose (je nach Höhe des Polymerisationsgrades) in eine wäßrige Lösung von Salzen des Bleis, Kupfers, Aluminiums, Silbers, Titans, Thoriums und Urans als Fällbad; am leichtesten erfolgt die Faserbildung mit 10%iger Bleiazetatlösung. In jedem Fall bestehen die Fasern aus den betreffenden Metallsalzen der Karboxymethylzellulose. Die Fasern können nicht mit den üblichen Woll-, Baumwoll- oder Azetat-Farbstoffen gefärbt werden; sie besitzen eine Reißfestigkeit von 2,3 gr/den bei ca. 4% Bruchdehnung und sind in 1 proz. wäßrigen Lösungen verschiedener Alkalien löslich, was sie für ähnliche Verwendung wie Alginatfäden (nachträglich entfernbare Fäden) geeignet erscheinen läßt.

Sippel (Freiburg i. Br.)

Percival, E. G. V. u. A. G. Ross, **Marine Algal Zellulose.** (J. Chem. Soc. London Nov. **1949**, 3041).

Es kann gezeigt werden, daß Algal-Zellulose, die aus den verschiedensten Arten von Meeresalgen isoliert wurde, mit Baumwollzellulose wesensgleich ist. Hydrolysiert man die Algen-Zellulose mit 72% schwefliger Säure, so erhält man nur d-Glukose. Durch Azetolyse wird Zelluloseoktaazetat erhalten. Dies zeigt das Vorhandensein von 1—4 β-Bindungen an, was auch die Oxydation mit Natriumperiodat bestätigt. Die auf die gleiche Weise bestimmte Kettenlänge beträgt 160 Einheiten; doch ist es wahrscheinlich, daß die Zellulose während der Isolation abgebaut worden ist. Darüber hinaus zeigen Röntgenaufnahmen von Algenzellulose das Bild einer normalen Zellulose.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anstrichfarben usw.

Kölbel H. u. D. Ullmann-Homberg/Ndrrh., **Schmierfette aus Vor- und Nachlauffettsäuren der Paraffinoxydation.** (Erdöl und Kohle **3**, 16, 1950).

Mischungen aus Vor- und Nachlauffettsäuren sind besonders wertvoll für die Herstellung konsistenter Schmierfette, die den handelsüblichen Qualitäten gleichwertig sind. Durch Mitverwendung von Vorlauffettsäuren tritt eine tropfpunkt-

steigernde Wirkung ein, die sich bereits bei Verwendung von Ameisen- oder Essigsäure feststellen läßt. Für diese gefundenen Effekte wird auf Grund moderner Vorstellungen über den inneren Aufbau von Schmierfetten eine theoretische Deutung gegeben. R. Schäff (Frankfurt a. M.)

Bierhalter W., **Bitumen-Emulsionen, ihre Herstellung, Wirkungsweise und Anwendung.** (Erdöl und Kohle **3**, 137, 1950).

Übersicht (3 Seiten) über den Stand dieser Technik. L. Hock (Marburg/Lahn)

Fuchs, K.-Krefeld-Linn., **Titrimetrische Seifenanalyse, I. Teil.** (Fette und Seifen **52**, 23).

Angabe von Analysen-Verfahren insbesondere zur Bestimmung der Fettsäuren (aber auch von aldehydischen und ketonischen Riechstoffen) im wesentlichen unter gleichzeitiger Verwendung verschiedener Indikatoren.

Hock (Marburg/Lahn)

Fette und Seifen einschließlich der Anstrichmittel; Industrieverlag von Hernhaussen K. G., Hamburg.

Die deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft e. V. faßt unter dem neuen Namen — mit dem 52. Jahrgang beginnend — eine Anzahl früher erschienener Zeitschriften auf diesem Fachgebiete zusammen. Aufgabe der Zeitschrift soll die Förderung der wissenschaftlichen und technischen Fettkunde sein, an der Nahrungsmittelchemiker sowie Pharmazeuten und Techniker verschiedenster Richtung interessiert sind, in mancher Hinsicht nicht zuletzt auch die Kolloidchemiker. Die Leser der Kolloid-Zeitschrift, denen dieser Hinweis willkommen sein dürfte, werden im Referateteil mit einschlägigen Arbeiten aus diesem neuen — alten — Fachblatte bekannt gemacht werden, dessen Schriftleitung von Professor Dr. H. P. Kaufmann, Münster/Westf., besorgt wird.

Hock (Marburg/Lahn)

Grodde, K. H., **Physikalische und technische Eigenschaften von Kohlenwasserstoff-Wachsen, ihre Einteilung und Nomenklatur.** (Erdöl und Kohle **3**, 61, 1950).

Die von H. Groß und K. H. Grodde veröffentlichte Arbeit „Über Strukturuntersuchungen zur Einteilung von festen Kohlenwasserstoffen" (Öl und Kohle, **38**, 419, 1942) wird erweitert und ergänzt. — Die physikalischen Eigenschaften genügend einheitlicher n-Paraffine werden an der Hand von Umrechnungsformeln dargestellt und mit Hilfe der Unterscheidungsmerkmale „Assymetriewert" für Isoparaffine bzw. „Ringwert" für Ringparaffine (Ceresine) anwendbar gemacht. Die Gültigkeit der Mischungsregeln für KW-Wachsgemische wird diskutiert und eine Maßzahl für die Uneinheitlichkeit bezüglich des Erstarrungspunktes besprochen. Die Biegefestigkeit kann an der Hand der in Abhängigkeit von verschiedenen Variablen bestimmbaren Konsistenz vorausgesagt werden. Das Retentions-(Ölbindungs-)Vermögen der n-Paraffine wird für sich allein und unter Zumischung von Iso- bzw. Ringparaffinen studiert. Die techn. wichtige Oxydierbarkeit ist bei n- und Isoparaffinen größer als bei Ringparaffinen. Zur „Entwachsung" von Ölen und „Entölung" von Wachsen eignet sich am besten das Äthylenchlorid. Die Raffinierbarkeit (Entfernung dunkel färbender Bestandteile) ist bei Ceresinen schwerer durchführbar als bei Paraffinen. Die Einteilung und Nomenklatur der K. W. Wachse wird am besten nach techn. Daten vorgenommen. Die zu dieser Einstufung erforderlichen analytischen Arbeiten werden beschrieben.

K. Steiner (Dachau)

m) Nahrungsmittelchemie

Schmalfuss, H. u. M. Schmalfuss-Giengen, Brenz, **Bauregeln für Salben I. Mitteilg.: Das Salbendreieck.** (Fette und Seifen **52**, 26, 1949).

Anwendung von Dreieckspapier zur Kennzeichnung von Salbenzusammensetzungen. (Eine Fortsetzung folgt.) Hock (Marburg/Lahn)

Täufel, K. - Potsdam-Rehbrücke, **Über die Bildung des Fettes der Milch.** (Fette und Seifen **52**, 9, 1949).

Kurzer Hinweis auf die zu dieser Frage aufgestellten Theorien. Hock (Marburg/Lahn)

Täufel, K., nach Versuchen mit I. Jacob-Potsdam-Rehbrücke, **Kombinierte Bestimmung von Verseifungs- und Reichert-Meißl-Zahl.** (Fette und Seifen **52**, 10, 1949).

Angabe einer entsprechenden Untersuchungs-Vorschrift. Hock (Marburg/Lahn)

Kapeller, K.-Villa Maria/Cdb., Argentinien, **Alginsäure und Verwendung der Alginate.** (Dtsch. Lebensm. Rundsch. **46**, 7, 1950).

Die Algen macrocystis pyrifera, Laminaria, Nereocystis und Fucus enthalten 20—40% Alginsäure i. T. Diese wird aus dem zerkleinerten Pflanzenmaterial mittels 1 proz. Sodalösung ausgezogen und mit Salzsäure gefällt. Nach dem Reinigen, Bleichen und Trocknen erhält man ein rein weißes Produkt, das für Lebensmittel verwendet werden kann. Die Alginate sind kalt und warm in Wasser löslich, im p_H-Bereich 4—10 verwendbar. Sie sind verträglich in Mischungen mit Benzoesäure, Gallsäure, Pyrogallussäure, Buttersäure, Tannin, Bernsteinsäure, Borsäure, Arsensäure, schwacher Essigsäure und Phenol. Mit Kalziumsalzen bilden sie Pasten und mit organischen mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln werden sie verdickt. Zum Gebrauch werden die Alginate mit Wasser langsam angerührt oder noch besser zuvor mit Alkohol oder Glycerin durchfeuchtet. Man verwendet sie als Dickungsmittel meist in 0,2—10 proz. wäßriger Lösung, die zweckmäßig mit 0,1—0,2% p-Oxybenzoesäure konserviert wird. Alginate absorbieren bis 90% Wasser. 1 kg Ammoniak-Alginat besitzt die gleiche Viskosität wie 12 kg Stärke im gleichen Volumen. Die Alginate haben eine 37 mal stärkere Wirkung wie Gummi arabicum. Verwendung finden sie in der Pharmazie, Kosmetik, in Lebensmitteln besonders bei der Eis- und Süßwarenherstellung.

B. Roßmann (Wiesbaden)

n) Wasser

Haase, L. W., **Grundsätzliche Fragen der Bedeutung des Sauerstoffes für die Wasseraufbereitung und den Korrosionsschutz.** (Werkstoffe u. Korrosion **1**, 4, 1950).

Enge Beziehungen bestehen zwischen Wasseraufbereitung und Korrosionsschutz durch Schutz-

schichtbildung, die insbesondere von der Anwesenheit einer ausreichenden Menge Sauerstoff im Wasser abhängig ist. Die organischen Stoffe sind allein die Ursache für eine ungehemmte Metallauflösung. Bei Sauerstoffgehalten von weniger als 5 mg/l kann selbst bei günstigsten CaO-CO_2-Verhältnissen die Korrosion nicht verhindert werden. Die vorliegende Arbeit zeigt einige Möglichkeiten zur praktischen Erfüllung dieser Voraussetzungen.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

q) Kunststoffe

Bardwell, J. und C. A. Winkler-Montreal. **Bildung und Eigenschaften dreidimensionaler Polymere. I. Statistik der Netzwerkbildung.** (Canad. J. Res. B. **27,** 116, 1949).

Verfasser geben eine mathematisch-theoretische Behandlung der elastischen und Quellungseigenschaften dreidimensionaler Polymerer, insbesondere der statistisch wahrscheinlichen Verteilung der Molekulargrößen bei der dreidimensionalen Vernetzung von Butadien-Styrol-Polymeren bei Gegenwart eines Katalysators (modifier). Der Heterogenitätsindex ist nicht abhängig von der Menge oder vom Typus des Katalysators, sondern nur von dessen anteilmäßiger Entfernung aus dem System (fractional depletion) derart, daß er mit zunehmender Entfernung des Katalysators ansteigt.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Bardwell, J. und C. A. Winkler-Montreal. **Bildung und Eigenschaften dreidimensionaler Polymere. II. Die Netzwerkbildung.** (Canad. J. Res. B. **27,** 128, 1949).

$K_2S_2O_8$ verursacht bei typischen Dien-Polymeren dreidimensionale Netzwerkbildung, hat jedoch wenig Einfluß auf Polystyrole. Die Geschwindigkeit der Netzwerkbildung ist direkt proportional der Persulfatkonzentration. Die Aktivierungsenergie beträgt 26,9 Kcal. Die Reaktion wird durch $AgNO_3$ und Dodecylmerkaptan beschleunigt, durch β-Naphthylamin und Hydrochinon verzögert. Verfasser diskutieren den Reaktionsmechanismus der Ketten-Kreuzbindung.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Bardwell, J. und C. A. Winkler-Montreal. **Bildung und Eigenschaften dreidimensionaler Polymere. III. Einfluß der Netzwerkstruktur auf die elastischen Eigenschaften.** (Canad. J. Res. B. **27,** 138, 1949).

Bezüglich des Einflusses des Polymerisations- und Vernetzungsgrades von Butadien-Styrol-Polymeren auf die elastischen Eigenschaften ist der ursprüngliche Polymerisationsgrad bedeutungsvoller als der tatsächliche, da sich bei der dreidimensionalen Vernetzung „Molekelnester" bilden, die die durchschnittliche Molekelgewichtsverteilung stark beeinflussen. Bei bekanntem Mol. Gewicht ist die Retraktionskraft angenähert proportional dem Grade der Kreuzbindung.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Vom Stande der Kunststoff-Industrie. (Modern Plastics **27,** 55, 1950).

Ein etwa 15-seitiger Bericht über praktische Probleme der amerikanischen Kunststoffindustrie mit wirtschaftsstatistischen Tabellen.

L. Hock (Marburg/Lahn)

Kline, G. M.-Washington, **Amerikanische Kunststoffentwicklung im Jahre 1949,** (Kunststoffe **40,** 59, 1950).

Kurze Übersicht (3 Seiten) über Rohstoffe, Verarbeitung und Anwendungen mit 50 Lit.-Zitaten.

L. Hock (Marburg/Lahn)

Polyplaste (Kunststoffe), Deutscher Normblattentwurf Din 7731 (1949), (Kunststoffe **40,** 77, 1950).

Es wird der Entwurf eines neuen Normblattes zur Erörterung gestellt, in dem der Name „Kunststoffe" durch „Polyplast" ersetzt werden und Benennungen, Begriffe und Einteilungen festgelegt werden sollen.

L. Hock (Marburg/Lahn)

Bost, J., **Polyvinylchlorid-Pasten.** (Rev. gén. Caoutchouc **27,** 38, 1950).

Bei der Herstellung von Polyvinylchlorid-Pasten soll die Korngröße höchsten 50 μ (vorteilhaft 1 bis 1,5 μ), die Dichte 1,4, das Mol.-Gew. 50 bis 80 Tausend betragen; das Polyvinylchlorid-Korn soll sphärisch geformt sein und gesinterte Oberfläche aufweisen. Der Plastifikator (am besten Trikresylphosphat oder Dioctylphtalat) soll mit dem Polyvinylchlorid in der Hitze in Lösung gehen, in der Kälte aber weder Lösung noch Quellung bewirken. Pigmente, wie Baryt, Kaolin, Quarzpulver, Schiefermehl, Titanweiß, Ruß, jedoch kein Zinkweiß, können in Mengen bis zu 25 T. auf 100 T. Paste zugefügt werden. Die Mischung der Bestandteile erfolgt auf dem Walzenstuhl. Man erhält je nach der Menge zugefügten Plastifikators Pasten von 600 bis 30 000 Centipoisen Viskosität; z. B. beträgt die Viskosität einer 50/50 Vinylchlorid/Trikresylphosphatpaste bei 20° C 5000 Centipoisen. Die Pasten werden für allerhand Überzüge, auch im Tauchverfahren und mit Gase entwickelnden Stoffen (z. B. Porogen 47) für Schwammgummiartikel verwendet.

Steiner (Dachau)

Mochel, W. E. und M. B. Hall-Wilmington, Del., **Die Struktur des Neoprens. IV. Ultrarotspektren und Veränderungen des Spektrums bei der Kristallisation.** (J. Amer. Chem. Soc. **71,** 4082, 1949).

Ultrarotabsorptionsspektren von amorphen und kristallinen Neoprentypen (10°- und 40°-Polymerisate) wurden gemessen. Zum Teil sehr ausgeprägte Veränderungen im Spektrum begleiten die Kristallisation von Neopren im ungereckten Zustand oder infolge des Reckens. Diese spektralen Änderungen und besonders das überraschende Auftreten starker Absorptionsbanden bei der Kristallisation interessieren wegen ihrer Beziehung zur Ordnung im Polymerisat. Das Auftreten der Banden wird sehr großen Intensitätserhöhungen bei normalerweise nicht wahrnehmbaren Absorptionen des amorphen Polymerisats zugeschrieben, wenn die zunehmende Ordnung der Moleküle Vorgänge unterdrückt, die für die Abführung absorbierter Energie von den schwingenden Gruppen verantwortlich sind. Offensichtlich liegen keine 1,2- oder 3,4-Polymerisate vor. Eine bevorzugte 1,2- oder 1,4-Polymerisation bei 0° bzw. 60° (Patat) können die Verfasser nicht bestätigen.

R. Schäff (Frankfurt-M.)

Dole, M. und I. L. Faller-Evanston, Ill., USA, **Die Wasseraufnahme von synthetischen Hochpolymeren.** (J. Amer. Chem. Soc. **72,** 414, 1950).

Bei 11 synthetischen, linearen Polymeren wurde die Wasseraufnahme bei 25° C bestimmt. Die

Wasseraufnahme von Polyestern ist gering: Wasserbindung tritt wahrscheinlich nur an den Endgruppen ein, im Gegensatz zu Polyvinylpyrrolidon, wo an jeder Peptidbindung Wasserbindung angenommen wird. Die Wasseraufnahme der Polyamide (auch N-substituierte Polyamide) ist ebenfalls gering und ist abhängig von der Struktur des Festprodukts. Polyvinylmethoxyazetale nehmen mehr Wasser auf, als bei hohen Wasserdampfdrucken erwartet wird, so daß man vermutet, daß bei höherer relativer Feuchtigkeit mehr Bindungsstellen verfügbar werden. Die gefundenen Werte werden im Hinblick auf verschiedene Adsorptionstheorien diskutiert.
R. Schäff (Frankfurt-M.)

Barnes, C. E., R. M. Elofson u. G. D. Jones-Easton, Pa., USA., **Die Rolle des Sauerstoffs bei der Vinyl-Polymerisation. II. Die Isolierung und Struktur der Peroxyde von Vinylverbindungen.** (J. Amer. Chem. Soc. **72**, 210, 1950).

Die Bildung polymerer Peroxyde bei der Reaktion von monomeren Vinylverbindungen (Methakrylsäuremethylester, Styrol und Vinylazetat) mit Luft- oder reinem Sauerstoff wird bewiesen und die Struktur solcher Peroxyde aufgeklärt. Sie entstehen bei der Interpolymerisation der monomeren Vinylverbindungen mit Sauerstoff. Darauf ist die Inhibierung von Vinylpolymerisationen durch Sauerstoff zurückzuführen. R. Schäff (Frankfurt-M.)

Walling, C., E. R. Briggs, W. Cummings und F. R. Mayo-Passaic, N. J., USA, **Mischpolymerisation. XIV. Die Mischpolymerisation bei einem Mechanismus, der nicht über Radikale verläuft.** (J. Amer. Chem. Soc. **72**, 48, 1950).

Bei einer Mischpolymerisation von Styrol-Methakrylsäuremethylester (1:1), die mit Zinntetrachlorid oder Bortrifluorid katalysiert wird, ist das zuerst anfallende Polymerisat fast reines Polystyrol; bei Natrium oder Kalium als Katalysatoren bildet sich zuerst fast reiner Polymethakrylsäuremethylester. Im ersten Falle wird ein Karbonium-Ionen-Mechanismus, im zweiten Falle ein Karbonionen-Mechanismus angenommen. Die Ergebnisse der Mischpolymerisationsversuche mit anderen Monomerenpaaren und anderen Katalysatoren lassen vermuten, daß der Polymerisationsmechanismus anderer Katalysatoren aufgeklärt werden kann. (Der „alternierende Effekt" der Radikal-Mischpolymerisationen wurde hier nicht beobachtet). Der Einfluß der Struktur auf die Reaktionsfähigkeit bei Ionen-Polymerisationen wird erörtert.
R. Schäff (Frankfurt-M.)

Prudhomme, R. O. und P. Grabar-Paris, **Depolymerisationen unter dem Einfluß von Ultraschall.** (J. Chim. Phys. **46**, 667, 1949).

Der Einfluß des Ultraschalls auf Lösungen von Polystyrol und Karboxymethylzellulose wurde bestimmt. Man findet den gleichen Depolymerisationsgrad unabhängig von der Intensität (im Falle der Kavitation) und von der Konzentration. Die erforderliche Zeit ist umgekehrt proportional zur Intensität und proportional zur Konzentration der Lösungen. Ein Hochpolymeres mit verschiedenen Molekulargewichten wird bis zu einem einheitlichen Molekulargewicht depolymerisiert. Eine chemische Wirkung des Ultraschalls tritt hierbei nicht ein. Dies ist aber in wäßrigen Lösungen von Verbindungen, die durch einen Oxydationsprozeß leicht abgebaut werden können, der Fall. Die Kettenspaltung durch Ultraschall ist an das Phänomen der Kavitation geknüpft: es tritt nämlich keine Depolymerisation ein, wenn Ultraschallwellen eine Polymerisatlösung ohne Kavitationserscheinung durchdringen. R. Schäff. (Frankfurt-M.)

May, D. R. und I. M. Kolthoff-Minneapolis, Minn., USA, **Die Feststellung des Verbrauchs von Diisopropylxanthogenat („Dixie") im synthetischen Kautschuklatex während der Polymerisation.** (J. Polymer Sci. **4**, 735, 1949).

Unveröffentlichte Messungen der Viskositätszahlen zeigen, daß Diisopropylxanthogenat (Dixie) beim GR-S-Ansatz ein schlechter Beschleuniger, aber ein wirksamer Regler ist. Höhermolekulare Mercaptane sind gute Beschleuniger, aber schlechte Regler. In Ansätzen, die Mercaptane als Beschleuniger enthalten, wirkt Dixie bis zu einem Umsatz von 30% als Verzögerer. Das meiste Dixie ist dann verbraucht und die Reaktionsgeschwindigkeit wird normal. Eine Methode zur polarographischen Bestimmung von Dixie und zur amperometrischen Titration von Mercaptanen, wenn Dixie und Mercaptan gleichzeitig im Latex vorhanden sind, wird angegeben. R. Schäff (Frankfurt-M.)

Bentz, R. W. und H. A. Neville-Bethlehem, Pennsylv., **Der Wassergehalt hydrophiler Phenol-Formaldehyd-Harze: Beziehungen zwischen Dampfdruck und Temperatur.** (J. Polymer Sci. **4**, 673, 1949).

Die Bedeutung des Wassergehalts für die physikalischen Eigenschaften von Phenol-Formaldehyd-Harzen bei verschiedenen Reaktionsstufen wird besprochen. Für die fortlaufende Wassergehaltsbestimmung wurde eine einfache, relative Schnellmethode entwickelt, mit deren Hilfe der Dehydratationsprozeß verfolgt und der Endpunkt — die bestmögliche Dispersion des Wassers im gehärteten Harz — bestimmt werden kann. Hierfür wurde eine Absolutmethode für Wasseranalysen in Harzen ausgearbeitet.

Während der Dehydratation bei 80° C nimmt der Dampfdruck eines Resolharzes ca. 350 mm Hg ab. Die Dampfdruckkurve fällt angenähert beim richtigen Dehydratationsgrad scharf ab. Bei dieser Stufe verursacht ein geringer Rückgang des Wassergehalts eine sehr große Abnahme des Dampfdrucks. Die scharfe Biegung der Kurve wird dem Vorhandensein von „freiem" und „gebundenem" Wasser im Harz zugeschrieben. Während der Vakuumdehydratation nimmt das „freie" Wasser bis auf $^1/_8$ seines ursprünglichen Gehalts ab, während das „gebundene" Wasser konstant bleibt. Die Methylolgruppen der Resolmoleküle binden Wasser (Wasserstoffbrücken und Adsorption); während des Aushärtens des Harzes werden diese Gruppen zu Methylenbrücken und geben das Konstitutionswasser frei, das dann im hydrophoben Harz als „freies" Wasser in dispergierten Tröpfchen festgehalten wird. R. Schäff (Frankfurt-M.)

Voss, W.-Wolfen, **Problematisches aus der Herstellung und Verarbeitungstechnik von Polyamiden.** (Chem. Techn. **1**, 111, 1949).

Nach einer kurzen Übersicht über das Gebiet der Polyamide in Deutschland wird die Herstellung von Nylon in Amerika, ausgehend von Phenol (neuerdings von Furfurol) über das A-H-Salz, mit dem in Deutschland begangenen Weg über das ε-Caprolaktam verglichen. Die letzte Stufe vom Laktam zum Polyamid ist eine echte Polymerisation und stellt somit einen neuen Typ von Polymerisationsreaktionen dar. Zwischen dem Laktam und dem Polyamid bildet sich dabei ein chemisches Gleichgewicht aus. Die Vorgänge bei dieser Poly-

merisation werden diskutiert, jedoch müssen sie noch eingehend physikalisch-chemisch untersucht werden. Augenblicklich wird eine Schnellpolymerisation bearbeitet und der Vorgang bei der Verstreckung der Faser aufgeklärt.
R. Schäff (Frankfurt-M.)

Hauck, K. H.-Köln, **Studien an flüssigen Phenol-Formaldehyd-Harzen.** (Kunststoffe **39**, 237, 1949).

Der Verfasser untersucht die Vorgänge bei der Kondensation (Reaktionsdauer, Abkühlungszeit, exotherme Selbsterwärmung von Kresol-Harzansätzen), das Viskositätsverhalten von flüssigen Resolen, den Einfluß der Alkali- und Formaldehydkonzentration auf die Viskosität, die Alterungsgeschwindigkeit und Leimbindefestigkeit von Resolen und die elektrischen Isoliereigenschaften von Kunstharzpreßholz auf Basis flüssiger Resole. Technische Herstellungsbedingungen wurden dabei auf Labormaßstab übertragen und variiert. Die Ergebnisse lassen sich großtechnisch verwerten und stellen einen Beitrag zur Chemie und Technologie der Phenoplaste dar. R. Schäff (Frankfurt-M.)

Bayer, O., E. Müller, S. Petersen, H.-F. Piepenbrink u. E. Windemuth-Leverkusen. **Über neuartige hochelastische Stoffe „Vulcollan".** (Angew. Chem. **62**, 57, 1950).

Wenn man lineare Polyester aus aliphatischen Dikarbonsäuren und Glykolen mit einem Überschuß spezieller „sperriger" Diisozyanate in Gegenwart von wenig Wasser umsetzt, erhält man neuartige, hochelastische Stoffe vom Charakter des vulkanisierten Kautschuks („Vulcollan"). Man versetzt z.B. Äthylenglykol-Adipinsäure-Polyester, die endständige Hydroxylgruppen tragen, zunächst bei absolutem Wasserausschluß mit einem ca. 50proz. Überschuß von Naphthylen-1,5-diisozyanat (Desmodur 15). Dabei tritt Kettenverlängerung ein, wobei die neuen Kettenenden Isozyanatgruppen tragen. Dann werden durch Zusatz von ca. 1% Wasser diese Kettenenden durch hierbei entstehende Harnstoffbrücken verknüpft. Die reaktionsfähigen H-Atome der Harnstoffbrücken setzen sich mit weiteren Isozyanatgruppen um, so daß hier die Vernetzung zur dreidimensionalen Riesenmolekel eintritt. Durch die relativ wenigen Vernetzungsstellen erhalten die an sich linearen Gebilde ihre hochelastischen Eigenschaften. Die Verfasser berichten über die systematischen Arbeiten, die Eigenschaften, die Verarbeitung und die Anwendungsmöglichkeiten des Vulcollans und erörtern den Chemismus des mehrstufigen Herstellungsverfahrens.
R. Schäff (Frankfurt-M.)

Smith, W. V.-Passaic, N. J., **Die Kettenstartreaktion bei der Styrol-Emulsionspolymerisation.** (J. Amer. Chem. Soc. **71**, 4077, 1949).

Der Verfasser erhielt bei der Styrol-Emulsionspolymerisation die Geschwindigkeit des Persulfateinbaus (mit S^{35}) durch Messungen der Radioaktivität, die Anfangsgeschwindigkeit der Bildung polymerer Teilchen durch elektronenmikroskopische Messung ihrer Größe und die Geschwindigkeit der Molekülbildung durch viskosimetrische Molekulargewichtsbestimmung. Innerhalb einer Größenordnung stimmen die 3 Werte überein und werden somit hauptsächlich durch die Geschwindigkeit der Radikalbildung (Startreaktion) bestimmt. Diese scheint nicht durch die Grenzflächen zwischen organischer und wäßriger Phase bedingt zu sein.
R. Schäff (Frankfurt-M.)

Madorsky, S. L., S. Straus, D. Thompson und L. Williamson-Washington, USA. **Die Pyrolyse von Polyisobutylen (Vistanex), Polyisopren, Polybutadien, GR-S und Polyäthylen im Hochvakuum.** (J. Polymer. Sci. **4**, 639, 1949).

Diese Polymerisate wurden bei 300—475° C und 10^{-6} mm Hg der Pyrolyse unterworfen und die Spaltprodukte in 4 Fraktionen aufgefangen. Die gasförmige Fraktion wurde im Massenspektrometer analysiert und bestand in allen Fällen aus Methan. Die erste flüssige Fraktion zeigte ein für jedes Polymerisat charakteristisches Massenspektrum. Die wachsartige Fraktion hatte je nach dem verwendeten Polymerisat Molekulargewichte zwischen 543 und 739. Es wird gezeigt, daß sich die pyrolytische Fraktionierung von Hochpolymeren bei Verwendung des Massenspektrometers zur Identifizierung von Polymerisaten eignet.
R. Schäff (Frankfurt-M.)

Nath Sen, J., R. Sen Gupta und S. R. Palit-Calcutta, Indien, **Der Einfluß von Metallen auf die Polymerisation.** (J. Indian Chem. Soc. **26**, 385, 1949).

Der Einfluß von Oleaten von Mn, Fe, Co, Ni, Cu und Zn auf die Lösungspolymerisation von Styrol und Methakrylsäuremethylester in n-Butanol und Toluol wurde untersucht. Alle Metalle verzögern mehr oder weniger die Polymerisation mit Ausnahme von Fe, das eine geringe beschleunigende Wirkung auf die Styrolpolymerisation zeigt. Cu verzögert sehr stark oder inhibiert. In n-Butanol sind die Effekte ausgeprägter als in Toluol. Die Verzögerung ist abhängig von der Metallkonzentration, jedoch wurden keine quantitativen Beziehungen gemessen. Bei der Polymerisation von Methakrylsäuremethylester in n-Butanol wird ein Maximum der Umsatz-Zeitkurve gefunden, wofür ein oxydativer Abbau oder Depolymerisation verantwortlich gemacht wird.
R. Schäff (Frankfurt-M.)

Tong, L. K. und W. O. Kenyon-Rochester, **N. Y., Polymerisationswärmen IV. Kopolymerisation.** (J. Amer. chem. Soc. **71**, 1925, 1949).

Die Kopolymerisation von Vinylazetat und Isopropenylazetat mit Diäthylmaleat und Diäthylfumarat wird untersucht. Aus der Reaktionsgeschwindigkeit und der Wärmetönung werden Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus gezogen, der wahrscheinlich aus zwei Vorgängen besteht: 1. Vereinung zweier ungleicher Monomerer; 2. Homopolymerisation solcher Paare. Unterschiede in den Wärmetönungen der Reaktionen mit Diäthylfumarat und -maleat werden durch die Annahme einer Umwandlungswärme Fumarsäure-Maleinsäure und durch sterische Unterschiede der beiden Polymerisationen erklärt. H. Corte (Mannheim)

Seipold, O.-Bitterfeld, **Neue Ergebnisse und Anschauungen auf dem Gebiet der Polyvinylchloridforschung.** (Chem. Techn. **1**, 107, 1949).

„K-Werte" gehen nicht linearproportional, „M-Zahlen" beinahe proportional mit dem Polymerisationsgrad, genügen jedoch praktischen Anforderungen. Röntgenuntersuchungen lassen eine schraubenartige Windung der Makromoleküle vermuten. Polyvinylchlorid (PCU) wird durch Nachchlorierung (PC) azetonlöslich und hat beim Chlorgehalt von 64% maximale Löslichkeit, wofür eine Deutung gegeben wird. Bereits ein gelöstes und wieder gefälltes PCU zeigt eine starke Zunahme der Azetonlöslichkeit. Dies führt zu dem

Schluß, daß Vinylchlorid bei der Emulsionspolymerisation in Tröpfchen „im Block" polymerisiert und nicht der in Wasser gelöste Anteil in einer Art Lösungspolymerisation. Infolge dieser „Blockpolymerisation" liegen die Makromoleküle in einem engstmöglichen Abstand (schlechte Löslichkeit). Das Löse-Fällprodukt behält weitere Molekülabstände bei und ist daher löslicher. Für diesen Mechanismus spricht ferner die kugelige Gestalt der polymeren Teilchen und ihre Dichte, die fast jene von Presslingen erreicht.

R. Schäff (Frankfurt-M.)

Price, Ch. C. und J. Zomlefer-Notre Dame, Ind., USA), **Die Reaktionsfähigkeitsfaktoren von monomerem Methylvinyl-Sulfid und -Sulfon. Bemerkungen über die kovalente Schwefelbindung.** (J. Amer. Chem. Soc. **72**, 14, 1950).

Das Mischpolymerisationsverhalten von Methylvinylsulfid mit Styrol und Akrylsäuremethylester und von Methylvinylsulfon mit Styrol und Vinylazetat wurde bestimmt (r_1-, r_2-, e- und Q-Werte). Methylvinylsulfon hat eine geringe Reaktionsfähigkeit: die S-O-Bindungen lassen sich besser als semipolare, nicht als kovalente Doppelbindungen auffassen. Das UV-Spektrum und die Ergebnisse der Mischpolymerisation zeigen stark ausgeprägte konjugative Eigenschaften des sulfidischen Schwefels: dies wird als Mesomerie-Effekt gedeutet.

R. Schäff (Frankfurt-M.)

Jackson, D. L. C.-Epsom, Surrey, **Abbau von Vinylidenchlorid-Mischpolymerisaten in Lösung.** (J. Soc. Chem. Ind. **68**, 247, 1949).

Bei längerem Erwärmen eines in Tetrahydrofuran gelösten Mischpolymerisates aus Vinylidenchlorid, Vinylchlorid und wenig Akrylnitril zeigte sich eine temperaturabhängige Verminderung der spezifischen Viskosität der Lösungen, die stets nach etwa 4 Stunden konstant blieb. Die gleiche Erscheinung kann bei Anwendung solcher Lösungsmittel beobachtet werden, die zur Peroxydbildung neigen, dagegen nicht in anderen Lösungsmitteln. In der Tat bildet (wie später von anderer Seite gefunden wurde) auch Tetrahydrofuran ein Hydroperoxyd. Peroxydfreies Tetrahydrofuran ergibt keine Viskositätsherabsetzung, Zusatz des Hydroperoxyds bewirkte sie, wobei es verbraucht wird. Es handelt sich um eine wirkliche Kettenspaltung, wie aus der hohen Aktivierungsenergie hervorgeht. Vermutlich wirkt das Peroxyd sowohl Kettenaufbauend als auch abbauend. Beide Prozesse können auch gleichzeitig verlaufen. Reine Vinylchloridpolymerisate zeigen die Erscheinung nicht, sondern nur die Mischpolymerisate mit Vinylidenchlorid. Der Gehalt an Akrylnitril spielt keine Rolle.

Bergmann (Frankfurt a. M.-Höchst)

Schulz, G. V.-Mainz, **Das Viskositätsverhalten der Polystyrole im Zusammenhang mit der Größe und Gestalt der Moleküle.** (Makromol. Chem. **3**, 146—163, 1949).

Für Polystyrol wird die Abhängigkeit der Km-Konstanten von den Polymerisationsbedingungen an einem umfangreichen Versuchsmaterial erläutert. Demnach sind von Einfluß auf $Z\eta/P$ Polymerisationstemperatur und -art (thermisch, peroxydisch). Als wahrscheinliche Ursache des T-Einflusses bei Wärmepolymerisation wird ein Additionsmechanismus diskutiert, der die Möglichkeit des Monomeren in zwei stereoisomeren Formen zu addieren berücksichtigt. Die Erniedrigung der Km-Konstanten bei peroxydischer Polymerisation wird auf Molekülverzweigung zurückgeführt.

Trautvetter (Troisdorf)

Jenckel, E., H. Eckmans B. Rumbach-Aachen, **Über die Polymerisationskinetik des Vinylchlorids.** (Makromol. Chem. **4**, 15, 1949).

Es wird erstmalig die Kinetik der Polymerisation von Vinylchlorid in Masse mit Benzoylperoxyd als Katalysator untersucht und ein mit den experimentellen Befunden in Einklang stehendes Reaktionsschema aufgestellt. Die Anschauung von der Dissoziation des Benzoylperoxyds konnte kinetisch bestätigt werden. Die Wirkung von Sauerstoff und Katalysatorkonzentration auf den Polymerisationsgrad ist ähnlich wie bei der Polymerisation von Styrol, von dem sich die Vinylchloridpolymerisation durch die Unlöslichkeit des Polymerisats im Monomeren unterscheidet.

W. Trautvetter (Troisdorf)

Matheson, M. S., E. E. Auer, E. B. Bevilaqua und E. Hart-Passaic, N. J., **Geschwindigkeitskonstanten bei Polymerisationen mit freien Radikalen. I. Methylmethakylat.** (J. Amer. chem. Soc. **71**, 497, 1949).

Für die durch photochemisch aus Diazetyl erzeugte Radikale eingeleitete Polymerisation des Methakrylsäuremethylesters wird ein Reaktionsmechanismus angegeben. Aus der mittleren Lebensdauer der wachsenden polymeren Moleküle bei verschiedenen Temperaturen und der Polymerisationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von Konzentration an freien Radikalen ist eine Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten aller interessierender Teilreaktionen möglich. Die experimentellen Untersuchungen erfolgen nach der „Methode des rotierenden Sektors". Eine Beschreibung dieser Methode findet sich bei W. A. Noyes, Jr. P. A. Leighton, „The Photochemistry of Gases" (New York, 1941, Reinhold Publ. Corp.).

H. Corte (Mannheim)

Meehan, E. J.-Minneapolis, Minn., **Änderung des Dampfdrucks des Monomeren mit dem Umwandlungsgrad bei der Emulsionspolymerisation von Butadien und von Butadien-Styrol.** (J. Amer. chem. Soc. **71**, 628, 1949).

Der Dampfdruck des Butadiens bleibt bei der Emulsionspolymerisation zunächst konstant, solange das Monomere als getrennte Phase vorliegt. Wenn 52 % des Monomeren polymerisiert sind, fällt der Dampfdruck rapide ab, die monomere Phase verschwindet und löst sich im polymerisierten Butadien. Ähnliches Verhalten zeigt die Kopolymerisation vom Butadien-Styrol. Der Reaktionsmechanismus wird an Hand der Dampfdruckkurven diskutiert.

H. Corte (Mannheim)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate Prof. Dr. Lothar Hock, Marburg/Lahn
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Str. 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35 — Lizenz Nr. US-W-2040
Satz und Druck bei W Carl Winter, Darmstadt

Praktikum der Kolloidchemie als Einführung in die Arbeitsmethoden

Von **Dozent Dr. Heinrich Thiele** (Kiel)

XII, 227 Seiten mit 112 Abb., 1950 – Preis brosch. DM 16,—, geb. DM 18,—

Hauptabschnitte des Buches: Darstellung — Dialyse — Ultrafiltration — Flockung — Sensibilisierung und Schutzwirkung — Peptisation — Auflösung — Emulsionen — Aerosole — Adsorption — Chromatographische Adsorption — Ionenaustausch — Färben und Gerben — Reaktionen an Grenzflächen — Optische Eigenschaften, Ultramikroskopie — Optische Anisotropie — Elektrisches Verhalten — Oberflächenspannung — Oberflächenfilme — Schäume — Flotation — Viskosität — Taktosole, Thixotropie, Rheopexie, Spinnbarkeit, Klebwirkung, Plastizität und Dilatanz — Quellung — Ionotropie — Gele und Gallerten — Reaktionen in Gallerten Koazervation und Synaerese — Trennung von Dispersoiden — Kolloidanalyse — Leitfähigkeitstitration und Elektrotitration — Mizellarstruktur — Anhang, Namens- und Sachregister

Für ein erfolgreiches chemisches Arbeiten ist die Kenntnis kolloidchemischer Methoden notwendig. Da dem Studierenden im allgemeinen wenig Zeit für das Praktikum zur Verfügung steht, wird er dieses auf sorgfältige Stoffauswahl Wert legende Buch gern zur Hand nehmen. Trotzdem ist das gesamte Gebiet so umfangreich, daß dem Experimentierenden die Auswahl der Versuche überlassen bleibt. Jeder Abschnitt beginnt mit einer kurzen Abgrenzung und Erläuterung und, soweit möglich, mit einem theoretischen Überblick. Zahlreiche Hinweise auf in Entwicklung befindliche Gebiete sollen den Fortgeschrittenen über das Schulmäßige hinaus zu eigener Forschungsarbeit anregen.

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Soeben erschien:

Kunstseide und Stapelfaser

Von Dr. **Arthur Zart** (Wuppertal)

(Technische Fortschrittsberichte Band 51)

VIII, 177 Seiten mit 35 Abbildungen, 1950

Brosch.: DM 17,50 Ganzl.: DM 19,50

Der Verfasser berichtet in diesem Buch über die Fortschritte, die auf dem Gebiet der Kunstseide und Stapelfaser in dem Zeitraum der letzten 15 Jahre gemacht worden sind. Seine jahrzehntelange Erfahrung gestattet ihm, dem Leser einen gründlichen und klaren Überblick über die schnelle Entwicklung der Rohstoffverwertung sowie der Faserherstellung und -verwendung mit ihrem großen wirtschaftlichen Erfolg zu vermitteln.

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Kürzlich erschien:

Die Glaselektrode und ihre Anwendungen

Von **Dr. Ludwig Kratz** (Landshut)

XII, 377 Seiten mit 77 Abb. und 20 Tabellen (1950) — Preis brosch. DM 41,50 geb. DM 44,—
(Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 59)

Hauptkapitel des Buches: Einführung — Grundlagen und Methoden der pH-Messung mit der Glaselektrode — Anwendungen der Glaselektrode zur pH-Bestimmung, pH-Titration und als Bezugselektrode bei pH-Untersuchungen

Das Buch von Kratz erscheint zum richtigen Zeitpunkt, denn den Laboratorien werden nunmehr wieder so viele Typen von pH-Metern, Ionometern, Ionographen, Ultraionographen, Titrimetern usw. angeboten, daß man sich ohne Hilfsbuch nicht zurechtfinden kann. Dr. Ludwig Kratz, wissenschaftlicher Mitarbeiter im Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Landshut, hat das auf die Fachzeitschriften aller Länder verteilte umfangreiche Schrifttum sorgfältig extrahiert und durch unveröffentlichte eigene Erfahrungen ergänzt.
Die naturwissenschaftliche Reihe hat mit diesem Band eine überaus wertvolle Bereicherung der bekannten „Wissenschaftlichen Forschungsberichte" erhalten.

Das Leder

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Die Thermodynamik des Wärme- und Stoffaustausches in der Verfahrenstechnik

Von **Dr.-Ing. Werner Matz**, Frankfurt (Main)-Höchst

XVI, 356 Seiten, mit 114 Abbildungen, 1949 — Preis: brosch. DM 26,—, geb. DM 28,—

Das vorliegende Buch ist aus der Praxis heraus entstanden und soll dem *Ingenieur*, dem *Chemieingenieur*, dem *Betriebschemiker* und dem *Apparatebauer* die zum Verständnis des

Wärme- und Stoffaustausches

erforderlichen wissenschaftlichen Grundlagen der Thermodynamik vermitteln. Während im allgemeinen die für den *Ingenieur* geschriebenen Lehrbücher der Thermodynamik neben den allgemeinen vor allem die Grundlagen für die Wärmekraft- und Kältemaschinen in den Vordergrund stellen und die für den *Chemiker* geschriebenen jedoch ihr Hauptaugenmerk auf die *rein chemischen* Vorgänge und Verfahren richten, soll das *vorliegende Werk die thermodynamische Lücke* des „Niemandslandes" zwischen Ingenieur und Chemiker, die Thermodynamik der *Verfahrenstechnik* ausfüllen.

Während für den Wärmeaustausch schon mehrere gute und ausführliche Bücher vorliegen, findet die Darstellung des Stoffaustausches in dem vorliegenden Buch erstmalig eine ausführliche zusammenfassende Darstellung ... Die Darstellung ist klar und umfassend und wird durch zahlreiche Abbildungen sehr gefördert. Das Studium des Buches kann daher allen Verfahrenstechnikern und Wärmeingenieuren bestens empfohlen werden.

Erdöl und Kohle

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT